

VŠB – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Fyzikální a chemické metody zkoušení materiálů

**Stanovení minerálů v břidlicích multikomponentní analýzou
infračervených spekter**

**Determination of minerals in slates by multicomponent analysis of
infrared spectra**

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Michal Ritz, Ph.D.

Datum zadání diplomové práce:

15.11.2010

Datum odevzdání diplomové práce:

29.04.2011

2011

Bc. Jana Josieková

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Jana Josieková

Studijní program:

N3909 Procesní inženýrství

Studijní obor:

3911T008 Chemické a fyzikální metody zkoušení materiálu

Téma:

Stanovení minerálů v břidlicích multikomponentní analýzou
infračervených spekter
Determination of minerals in slates by multicomponent analysis of
infrared spectra

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše
2. Naměření infračervených spekter vzorků břidlic
3. Vytvoření kalibračních modelů pro stanovení jednotlivých minerálů
4. Statistické zhodnocení vytvořených kalibračních modelů

Seznam doporučené odborné literatury:

Meloun M., Militký J.: Statistická analýza experimentálních dat, Academia, Praha 2004
Zamarský V., Kudělásková M., Slivka V.: Mineralogie a petrografie. VŠB-TU (skripta), 1998
Geladi P., Kowalski B.R.: Partial least-squares regression: A tutorial. Anal. Chim. Acta, 1986, 185,1-17
Esbensen K.H.: Multivariate Data Analysis in Practice (fifth edition). Camo, Oslo 2006
Amerta S., Garriques S., de la Guardia M.: Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. Anal. Chim. Acta, 2007, 596, 330-337

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Michal Ritz, Ph.D.**

Datum zadání: 15.11.2010

Datum odevzdání: 29.04.2011

prof. Ing. Zdeněk Klika, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 5. Obsah DP |
| 2. Zásady pro vypracování DP | 6. Textová část DP |
| 3. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 7. Seznam použité literatury |
| 4. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | 8. Přílohy |

ad 1) Titulním listem je originál zadání DP, který student obdrží na své oborové katedře.

ad 2) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za titulním listem.

ad 3) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (student jej obdrží na své oborové katedře) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. *V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.*

ad 4) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 5) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 6) Textová část DP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
- Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury). Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 8).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 7) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

ad 8) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *DIPLOMOVÁ PRÁCE*

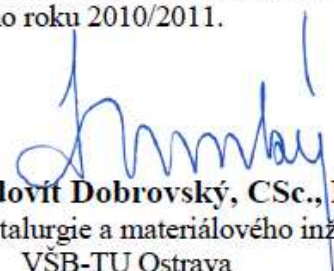
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON včetně abstraktu a klíčových slov v češtině a angličtině.

IV.

Diplomová práce, která neodpovídá těmto zásadám, nemůže být přijata k obhajobě. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2010/2011.

Ostrava 30. 11. 2010


Prof. Ing. Ludovít Dobrovský, CSc., Dr.h.c.
děkan fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

Prohlášení

Prohlašuji, že:

- jsem byla seznámena s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- беру на ве́домі, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).
- беру на ве́домі, že s odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracovala samostatně.

V Ostravě

.....
jméno a příjmení studenta

Tímto způsobem bych chtěla v první řadě velmi poděkovat svému školiteli Ing. Michalovi Ritzovi, Ph.D. za veškerý čas, který mi věnoval. Také děkuji za všechny cenné rady a připomínky, které mi pomohly ve vypracování této diplomové práce.

V druhé řadě bych chtěla poděkovat svým rodičům, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia nejen na vysoké škole. Děkuji jim za jejich trpělivost a modlitby.

Abstrakt

Kvantitativní fázovou analýzou hornin se v dnešní době zabývá mnoho analytických metod. Mezi nejpoužívanější metody patří rentgenová difrakční analýza (XRD), elektronová mikroanalýza, Mössbauerova spektroskopie, infračervená (IR) spektroskopie. V této práci bylo zkoumáno spojení multikomponentní statistické analýzy a IR spektroskopie pro stanovení majoritních minerálů v jílovcích a jílových břidlicích. Pro tvorbu kalibračních modelů byla použita technika částečně nejmenších čtverců (PLS). Bylo zjištěno, že výsledky získané pomocí chemometrické analýzy byly statisticky shodné s výsledky získanými pomocí referenční XRD analýzy. Zjištěná chyba měření byla 10 - 20 hm. %. Opakovatelnost výsledků se pohybovala většinou do 5%. Pro velmi nízké obsahy minerálů v horninách byla zjištěná vyšší chyba a horší opakovatelnost.

Abstract

Several analytical methods are concerned with phase analysis of the rock minerals today. The most common methods are X-ray Powder Diffraction (XRD), Electron Microanalysis, Mössbauer spectroscopy, Infrared spectroscopy (IR). In this study was explored the application of multicomponent analysis with IR spectra of the claystone and clay slate. Calibration models were created by using the multicomponent partial least-squares (PLS) technic. The results obtained from multicomponent statistical analysis are consistent with the results of referential XRD analysis. The average error of measurement was 10-20 % by wt. For the description of the repeatability of measurement was applied relative standard deviation, which was < 5 %. The higher error and worse repeatability of measurements were detected for very low content of minerals.

Klíčová slova: Kvantitativní fázová analýza, břidlice, chemometrické metody, PLS, IR spektroskopie

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ.....	9
1 ÚVOD.....	10
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	11
2.1 BŘIDLICE.....	11
2.1.1 Vlastnosti a použití břidlic.....	12
2.1.2 Minerály obsažené v břidlicích.....	13
2.1.2.1 Muskovit.....	13
2.1.2.2 Chlority.....	14
2.1.2.3 Plagioklas (Albit).....	14
2.1.2.4 Křemen.....	15
2.2 METODY VYUŽÍVANÉ PRO ANALÝZU HORNIN.....	15
2.2.1 Rentgenová difrakce.....	16
2.2.1.1 Historie rentgenova záření.....	16
2.2.1.2 Vznik a vlastnosti rentgenova záření.....	17
2.2.1.3 Difrakce rentgenového záření.....	18
2.2.1.4 Instrumentace.....	19
2.2.1.5 Metody používané pro zkoumání práškových a polykrystalických látek.....	21
2.2.1.5.1 Debye-Scherrerova metoda.....	22
2.2.1.5.2 Metoda difraktografická.....	22
2.2.1.6 Klady a zápory metody XRD.....	23
2.2.1.7 Rietveldova metoda.....	23
2.2.2 Infračervená (IR) spektroskopie.....	24
2.2.2.1 Měřicí techniky IR spektroskopie pevných vzorků.....	25
2.2.2.1.1 Transmisní techniky.....	25
2.2.2.1.2 Odrazové techniky.....	26
2.2.3 Elektronová mikroanalýza.....	27
2.2.4 Mössbauerova spektroskopie.....	28
2.3 MULTIKOMPONENTNÍ STATISTICKÉ (CHEMOMETRICKÉ) METODY.....	28
2.3.1 Analýza hlavních komponent (PCA).....	29
2.3.2 Regrese hlavních komponent (PCR).....	30
2.3.3 Partial Least Squares (PLS).....	31
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	34
3.1 ANALYZOVANÉ VZORKY.....	34
3.1.1 Úprava vzorku a XRD analýza.....	34
3.2 MĚŘENÍ IR SPEKTER.....	35
3.2.1 Příprava KBr.....	35
3.2.2 Měření IR spekter břidlic.....	35
3.3 TVORBA KALIBRAČNÍ MODELŮ.....	36
3.3.1 Vložení spektrální a kvantitativní informace.....	36
3.3.2 Korekce optické dráhy paprsku.....	36
3.3.3 Volba spektrální oblasti a analýza hlavních komponent.....	36
3.3.4 Volba faktorů.....	37
3.3.5 Odlehlá spektra.....	38
3.3.5.1 Dixonův test.....	38
3.3.5.2 Score plot.....	39
3.3.6 Validace.....	39
4 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	40
4.1 KALIBRAČNÍ MODEL Y.....	40
4.2 ANALÝZY KONTROLNÍCH VZORKŮ.....	41
4.2.1 Ověření shodnosti kontrolních vzorků.....	41
4.2.2 Ověření opakovatelnosti výsledků.....	43
5 ZÁVĚR.....	45
6 LITERATURA.....	47
7 PŘÍLOHY.....	50
7.1 SEZNAM PŘÍLOH.....	50

Seznam obrázků

Obr. 2.1-1 Vrstvení minerálů skupiny slíd [7].....	13
Obr. 2.1-2 Vrstvení minerálů skupiny chloritů [7].....	14
Obr. 2.2-1 W. C. Röntgen (1845-1932) [9]	16
Obr. 2.2-2 M. Laue (1879-1960) [9]	16
Obr. 2.2-3 W. H. Bragg (1862-1942), W. L. Bragg (1890-1971) [9]	16
Obr. 2.2-4 Elektromagnetické spektrum [11].....	17
Obr. 2.2-5 Odraz záření na paralelních rovinách [13].....	19
Obr. 2.2-6 Schéma rentgenovy trubice [14]	20
Obr. 2.2-7 Scintilační detektor [16].....	21
Obr. 2.2-8 Plynově proporcionační detektor [16].....	21
Obr. 2.2-9 Polovodičový Si(Li) detektor [16]	21
Obr. 2.2-10 Schéma Deby-Scherrerovy metody [2].....	22
Obr. 2.2-11 Schéma Michelsonova interferometru [22].....	25
Obr. 2.2-12 Schéma odrazové techniky ATR [23].....	26
Obr. 2.2-13 Schéma vzniku difúzně reflexního záření [24]	26
Obr. 2.2-14 Schéma elektronového mikroskopu [21]	27
Obr. 2.2-15 Schéma Mössbauerova jevu [25]	28
Obr. 2.3-1 Grafické znázornění principu PCR metody [30]	30
Obr. 2.3-2 Grafické znázornění principu PLS metody [30]	32
Obr. 3.3-1 Zátěžová spektra	37
Obr. 3.3-2 PRESS závislost plagioklasu	38
Obr. 3.3-3 Spektrum odlehlých vzorků	38
Obr. 3.3-4 Score plot	39

1 Úvod

V dnešní době stoupá zájem o horniny. Díky jejich vlastnostem se využívají v různých odvětvích jako např. stavebnictví, šperkařství, pro výrobu speciální keramiky, jako sorbenty, dekorace aj.

Horniny je možno zkoumat ze dvou pohledů:

1. Prvkové složení
2. Minerální složení

V mé diplomové práci jsem se zabývala kvantitativní fázovou analýzou hornin, konkrétně jílovců a jílových břidlic, pomocí multikomponentní statistické analýzy infračervených spekter. Existuje řada analytických metod, které zkoumají kvalitativní i kvantitativní složení minerálů v horninách. Mezi tyto metody patří: rentgenová difrakční analýza, elektronová mikroanalýza, Mössbauerova spektroskopie, infračervená spektroskopie. Použití každé metody přináší výhody i nevýhody. Infračervená spektroskopie je zajímavou alternativní metodou kvantitativní fázové analýzy hornin. Mezi výhody infračervené spektroskopie patří nenáročnost analýzy, krátká doba analýzy vzorků a cenová dostupnost přístrojů.

Pro kvantitu každé z výše uvedených metod se používá jiná metodika. V případě infračervené spektroskopie se pro kvantitativní aplikace nejčastěji využívá Lambertův-Beerův zákon, kdy hodnota absorbance je přímo úměrná obsahu složky. V tomto případě je důležité analyzovat izolovaný pás daného minerálu. Problém však nastává v okamžiku, kdy dochází k překryvu pásu, nebo kdy nelze přesně určit charakteristický pás. Další problém souvisí se složitostí matrice vzorku.

Tento problém lze vyřešit použitím infračervené spektroskopie s multikomponentními statistickými vyhodnocovacími metodami. V tomto případě je pro analýzu použito celé naměřené spektrum. Měli bychom tudíž získat celkovou informaci o analyzovaném vzorku.

Mým úkolem při tvorbě této diplomové práce bylo:

- Seznámení se s multikomponentní statistickou analýzou
- Kvantifikace obsahu vybraných minerálů (chlorit, muskovit, plagioklas, křemen) z IR spekter pomocí multikomponentní statistické metody částečně nejmenších čtverců (Partial Least-Squares)
- Kvantifikace kontrolních vzorků za účelem zjištění některých statistických validačních parametrů (shodnost výsledků, opakovatelnost)

2 Teoretická část

Jíly jsou směsné minerály tvořeny jemně zrnitými sedimenty. Zpevněním přecházejí jíly v jílovce a následně v jílové břidlice až po fylit. Lze rozeznat různé druhy jílovců jako např. kaolinitické, montmorillonitické, illitické nebo palygorskitové. Dále se jílovce mohou dělit dle geologického stáří, mineralogického složení a dle fyzikálních vlastností.

Jílovce a jílové břidlice jsou metamorfované sedimentární horniny, u kterých došlo vlivem tlaku, teploty a času ke zpevnění.

Jílovce a jílové břidlice se vyznačují tím, že obsah prefitových úlomků nebo cementačních příměsí nepřesahuje 10 % nebo obsah prachových a pískovcových zrn nepřesahuje 20 % obsahu. V destilované vodě se jílovce rozpouští obtížně. Pórovitost jílovců se pohybuje v rozmezí 5 – 25 %. Na rozdíl od jílovců jsou jílové břidlice v destilované vodě rozpustné a celková pórovitost je pod 5 % [1].

2.1 Břidlice

Mezi břidlice lze zařadit ortobřidlice, parabřidlice a jílové břidlice. Břidlice jsou metamorfované horniny, které vznikají přeměnou již existujících hornin (sedimentárních, vyvřelých atd.) vlivem endogenních geologických podmínek. Mezi nejvýznamnější metamorfní činitele náleží: teplota, hydrostatický tlak, směrný tlak a čas.

Metamorfózu lze podle intenzity rozdělit do tří skupin:

- **Slabou (epizionální)**, která se vyznačuje mírnou teplotou, slabým hydrostatickým tlakem a silným směrným tlakem. Typickými horninami vzniklými slabou metamorfózou jsou fylity a břidlice.
- **Střední (mezozonální)**, která se vyznačuje středními teplotami, středním hydrostatickým a středním směrným tlakem. V této skupině jsou zastoupeny minerály s menším podílem OH skupin jako např. muskovit, biotit, plagioklas.
- **Silnou (katazonální)**, která se vyznačuje vysokými teplotami, silným až velmi silným hydrostatickým tlakem. Směrný tlak je velmi nízký, nebo chybí. Do této skupiny metamorfních minerálů patří: ortoklas, bazičtější plagioklasy, granáty.

Mezi hlavní minerály metamorfních hornin lze zařadit křemen, živce, slídy, amfiboly, pyroxeny, dále silikáty vznikající při metamorfním překrystalování např. chlority, mastek, aktinolit, andaluzit.

Metamorfní horniny lze rozdělit podle několika hledisek. Jedním z nich je dělení podle výchozích hornin:

1. Regionálně metamorfované horniny, jejichž metamorfóza je způsobena vysokou teplotou a tlakem.
 - Metamorfní produkty vyvřelých hornin (ortobřidlice)
 - Metamorfní produkty sedimentárních hornin (parabřidlice)
2. Kontaktně metamorfované horniny, jejichž metamorfóza je způsobena vysokou teplotou. Vzniklé horniny jsou obvykle krystalické (jílové břidlice a slinité sedimenty).
3. Kataklysticky metamorfované horniny
4. Migmatity

Ortobřidlice

Vznikají regionální metamorfózou magmatogenních hornin. Jejich složení závisí jak na chemickém a minerálním složení předmetamorfní horniny, tak na podmínkách metamorfózy. Mezi kyselé a středně kyselé horniny lze zařadit sericitické břidlice, do skupiny bazických hornin patří zelené břidlice, chloritické a mastkové břidlice patří mezi ultrabazické horniny.

Parabřidlice

Jsou nejčastějším typem břidlic, které vznikají regionální metamorfózou sedimentů. Jejich složení závisí na výchozích horninách, ale také na stupni metamorfózy. Významnými minerály regionálně metamorfózních sedimentů jsou fylity, svory, fylitické břidlice atd.

Jílové břidlice

Jílové břidlice patří mezi kontaktně metamorfované jílové sedimenty, které se vyznačují středním zpevněním. Svým vzhledem a složením připomínají fylit.

2.1.1 Vlastnosti a použití břidlic

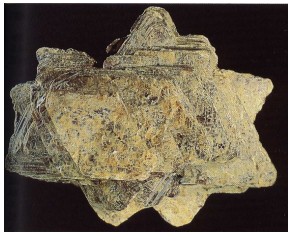
Mezi základní vlastnosti břidlic patří štípatelnost. V případě jílových břidlic dochází ke štěpení ve stejném směru s vrstevnatostí. V případě fylitu dochází ke štěpení vrstev ve směru kolmém na směr původní vrstevnatosti. Pokud dochází k štěpení tenkých vrstev, pak takový typ břidlice bývá označován jako břidlice pokrývačská. Mezi další vlastnosti břidlic patří stálobarevnost a odolnost proti chemickým vlivům, výborná tvarovatelnost, vysoká životnost, dekorativní vzhled, skvělé izolační vlastnosti a ekologická nezávadnost. Díky vlastnostem se břidlice používají jako střešní krytiny, k dekorativním účelům, atd. Jílovce i jílové břidlice jsou detailně popsány v celé řadě publikací např. [1][2][3][4].

2.1.2 Minerály obsažené v břidlicích

V břidlicích je obsažena celá řada minerálů, jako např. chlorit, muskovit, plagioklas, křemen, kaolinit, kalcit, pyrit, dolomit. V dalším textu jsou uvedeny minerály, které byly analyzovány v této diplomové práci.

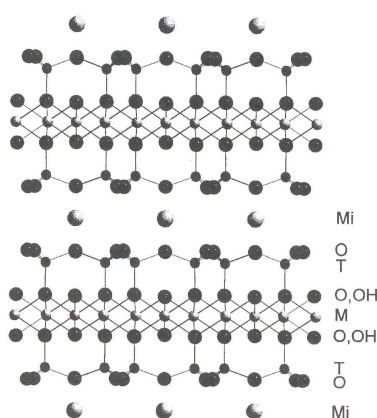
2.1.2.1 Muskovit

Tab. 2.1-1 Základní charakteristiky muskovitu [5][6]

Vzorec	$\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	
Krystalová struktura	Monoklinická	
Výskyt	Krystaly, zrnité, šupinkovité, masivní agregáty	
Fyzikální vlastnosti	Tvrdost: 2 - 2,5 Hustota: 2,7 – 2,8 Barva: bílá, šedá, hnědá, žlutozelená, zelená Pružné a ohebné šupinky	

Muskovit patří do skupiny dioktaedrických slíd, které se vyznačují vrstvením typu 2:1. Struktura je znázorněna na Obr. 2.1-1. Spojení jednotlivých vrstev je zajištěno přítomností mezivrstevních kationtů Mi . U minerálů skupiny slíd dochází k substituci kationu v oktaedrech. Muskovit se vyznačuje substitucí Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Li^+ za Al^{3+} . Majoritním iontem v oktaedrické vrstvě je Al^{3+} , v tetraedrech dochází k substituci Si^{4+} za Al^{3+} . U muskovitu nedochází k bobtnání, neboť jeho struktura nedovoluje, aby se do mezivrstev dostala voda.

Základní charakteristiky muskovitu jsou uvedeny v Tab. 2.1-1. Dále se muskovit vyznačuje dobrými elektrickými a izolačními vlastnostmi. Štěpí se dokonale podle roviny $\{001\}$, $\{110\}$ nebo $\{010\}$ [5][7].




Obr. 2.1-1 Vrstvení minerálů skupiny slíd [7]

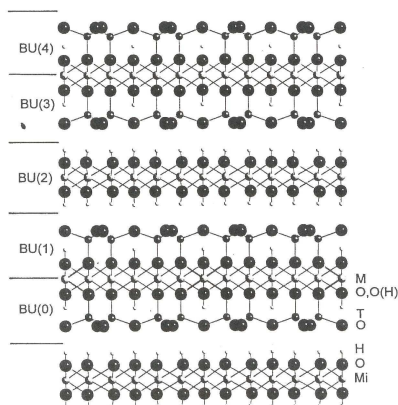
Popis Obr. 2.1-1: T – centrální kationt tetraedru, O – oktaedry s anionty OH,
M – kationty v oktaedrické síti, Mi – mezivrstevnaté kationty

2.1.2.2 Chlority

Tab. 2.1-2 Základní charakteristiky chloritu [6]

Vzorec	$(\text{Fe,Mg,Al})_6[(\text{OH})_2/(\text{Si,AlSi})_4\text{O}_{10}]$	
Krystalová struktura	Monoklinická	
Výskyt	Jemně až tlustě tabulkovitý, červíkovitý, písčítý, zrnitý	
Fyzikální vlastnosti	Tvrdost: 2 Hustota: 2,6 – 3,3 Barva: tmavě zelená až hnědá Lesk: skelný, na lomných plochách perleťový	

Chlority patří mezi horninotvorné minerály vyznačující se vrstevnatostí typu 2:1. Vrstvy jsou odděleny oktaedrickou sítí, kde centrální kationty vystupují ve formě mezivrstevnatých kationtů a anionty tvoří skupina OH^- (viz. Obr. 2.1-2). Svou strukturou se podobají slídám. V případě chloritů stejně jako v případě slíd nedochází k bobtnání. Další vlastnosti chloritů jsou uvedeny v Tab. 2.1-2 [5][8].




Obr. 2.1-2 Vrstvení minerálů skupiny chloritů [7]

Popis Obr. 2.1-2: T – centrální kationt tetraedru, O – oktaedry s anionty OH^- ,
M – kationty v oktaedrické síti typu 2:1, Mi – mezivrstevnaté oktaedrické kationty,
BU – jednotlivé stavební jednotky

2.1.2.3 Plagioklas (Albit)

Tab. 2.1-3 Základní charakteristiky plagioklasu [5][6]

Vzorec	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	
Krystalová struktura	Triklinická	
Výskyt	Krystaly, zrnité, masivní agregáty	
Fyzikální vlastnosti	Tvrdost: 6 - 6,5 Hustota: 2,6 – 2,7 Barva: bílý, šedobílý, načervenalý, namodralý, nazelenalý Křehký	


Plagioklasy patří mezi sodno-vápenaté živce, jejichž poměr Al:Si je v rozsahu 1:3 až 1:1. Jsou běžnými minerály středně metamorfovaných hornin typu zelených a chloritických břidlic, objevuje se na žilách alpské parageneze.

Výčet základních vlastností plagioklasů je uveden v Tab. 2.1-3.

Sodno-vápenaté živce lze dělit podle poměru albitu a anortitu. Tyto dva minerály jsou koncovými členy řady plagioklasů (anortit, bytownit, labradorit, andezin, oligoklas, albit) [5][6].

2.1.2.4 Křemen

Tab. 2.1-4 Základní charakteristiky křemene [5][6]

Vzorec	SiO ₂	
Krystalová struktura	α SiO ₄ - trigonální, β SiO ₄ - hexagonální	
Výskyt	Krystaly, zrnitý, masivní	
Fyzikální vlastnosti	Tvrdost: 7 Hustota: 2,6 Barva: bezbarvý, bílý, růžový, žlutý, zelený, modrý hnědý, červený, fialový, černý Luminiscence, pyro-piezoelektrický, rozpustný v HF	

Křemen je jedním z nejhojněji zastoupených minerálů jak v magmatických, sedimentárních, tak i metamorfních horninách. Hmotnostní procento křemíku v zemské kůře činí cca 15 hm. % [8]. Strukturní jednotka SiO₄ vytváří prostorově tetraedry, které jsou navzájem propojeny do prostorových sítí díky atomům kyslíků v rozích tetraedrů.

Křemen se nachází ve dvou modifikacích α a β . Strukturně jsou obě modifikace obdobné, avšak tetraedry α modifikace jsou méně pravidelné. Základní charakteristiky křemene jsou uvedeny v Tab. 2.1-4 [5][8].

2.2 Metody využívané pro analýzu hornin

V současné době neexistuje univerzální metoda pro kvantitativní analýzu minerálů v horninách.

Minerály můžeme zkoumat ze dvou úhlů pohledů:

1. prvkové složení
2. minerální složení

V této diplomové práci jsem se zabývala kvantitativní analýzou majoritních minerálů v břidlicích. Nejčastěji se pro kvantitativní fázovou analýzu používá rentgenová difrakční analýza, která má sice řadu předností, ale i některé nedostatky (podrobněji viz. kap. 2.2.1.6). Z tohoto důvodu se zkoumají jiné alternativní metody analýzy minerálů jako např.:

infračervené spektroskopie spolu s multikomponentní statistickou analýzou, elektronová mikroanalýza nebo Mössbauerova spektroskopie.

Výše uvedené metody jsou podrobně popsány v následujícím textu.

2.2.1 Rentgenová difrakce

2.2.1.1 Historie rentgenova záření



Obr. 2.2-1 W. C. Röntgen (1845-1932) [9]



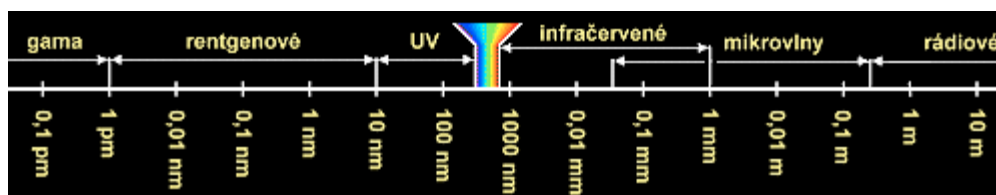
Obr. 2.2-2 M. Laue (1879-1960) [9]



Obr. 2.2-3 W. H. Bragg (1862-1942), W. L. Bragg (1890-1971) [9]

Rentgenovo záření bylo objeveno v roce 1895 Wilhelmem Conradem Röntgenem (viz. Obr. 2.2-1), který se zabýval vlastnostmi katodového záření. Za svůj objev získal v r. 1901 Nobelovu cenu. Zanedlouho po objevení se začalo záření používat nejen v medicíně a fyzice, ale také ve vědních oborech pro studium struktury látek. Interakcí rentgenova záření s hmotou se dále zabývali Max von Laue (Obr. 2.2-2), který dokázal existenci krystalové mřížky (Nobelová cena r. 1912), a William Henry Bragg spolu se svým synem Williamem Lawrencem Braggem (Obr. 2.2-3), kteří studovali difrakci rentgenova záření na strukturních rovinách krystalu (Nobelová cena r. 1915). Díky difrakční analýze získali informace o vzájemném rozložení atomů a iontů v krystalických látkách, dále stanovili vztah mezi chemickým složením látek, jejich vlastnostmi a strukturou. Rentgenova difrakce (XRD) byla díky Debye a Scherreru v roce 1916 rozšířena na polykrytalické látky a tím začala být přínosná pro využití v technické praxi [10][11][12].

2.2.1.2 Vznik a vlastnosti rentgenova záření



Obr. 2.2-4 Elektromagnetické spektrum [11]

Rentgenovo záření je elektromagnetické vlnění, které se vyznačuje vlnovou délkou 10^{-3} až 10 nm a nachází se v oblasti mezi γ -zářením a UV zářením (viz. Obr. 2.2-4). Rentgenovo záření nejčastěji vzniká dopadem urychlených elektronů na anodu v evakuovaném prostoru rentgenky. Pouze část dodané elektrické energie se mění na rentgenovo záření, zbytek se přeměňuje na teplo. Z toho důvodu musí být rentgenka dostatečně chlazená.

Primární rentgenovo záření může buď procházet vzorkem (RTG-absorpce), nebo může být přeměněno na sekundární rentgenovo záření (RTG-fluorescence), nebo může být rozptýleno (rentgenová difrakční spektroskopie). Princip rentgenové difrakce (XRD) je založen na interakci rentgenova záření s elektrony atomů.

Lze rozlišit dva druhy rentgenova záření:

- **spojité záření,**

které vzniká v důsledku brždění elektronů v elektrickém poli atomového jádra. Při tom se vyzáří energie různých frekvencí ve formě záření. U spojitěho záření dochází k přeměně uvolněné energie na teplo

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

Pokud se veškerá energie přemění na RTG záření, pak této energii odpovídá λ_{\min} .

$$\Delta E = E = e \cdot U \quad (2)$$

$$\lambda_{\min} = \frac{h \cdot c}{e \cdot U} \quad (3)$$

e ... náboj elektronu ($e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{C}$)

h ... Planckova konstanta ($h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$)

c ... rychlost světla ($c = 2,997 \cdot 10^8 \text{m.s}^{-1}$)

U ... napětí v Rentgenově trubici [kV]

λ_{\min} ... vlnová délka veškeré přeměněné energie [nm]

Po dosazení konstant a úpravě:

$$\lambda_{\min} = \frac{1,2398}{U} \quad (4)$$

Ke zbrždění elektronu dochází postupně, kdy elektron ztrácí část kinetické energie $E = e \cdot U$ vlivem interakce s atomy anody. V tomto případě vzniká několik fotonů s vlnovými délkami $\lambda > \lambda_{\min}$, které mají za následek vznik spojitého spektra.

- **charakteristické záření**

V důsledku působení rychle letícího elektronu, který má energii vyšší, než jakou jsou poutány jednotlivé elektrony k elektronovým hladinám, dojde k vyražení elektronu z vnitřní vrstvy antikatody. Elektrony z vyšších energetických hladin mají tendenci zaplnit vzniklou díru. Tím dojde k uvolnění energie ve formě rentgenova záření. Délka vlny vyzařovaného záření je dána rozdílem energií jednotlivých energetických hladin. Intenzita spektrálních čar může být o 2 až 3 řády vyšší, než intenzita spojitého záření. Pro analýzu jsou nejdůležitější linie série K, které vznikají přeskokem elektronu na hladinu K. Tento přechod elektronů na hladinu K je pravděpodobnější než přechod elektronů na hladinu L.

Pokud dochází k absorpci záření s dostatečnou energií, pak lze ve spektru pozorovat absorpční pásy charakteristické pro jednotlivé prvky. Tento typ záření se využívá pro analýzu vzorků.

2.2.1.3 Difrakce rentgenového záření

Podmínkou difrakce záření na krystalu je Braggova podmínka, kterou lze popsat matematickým vztahem:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (5)$$

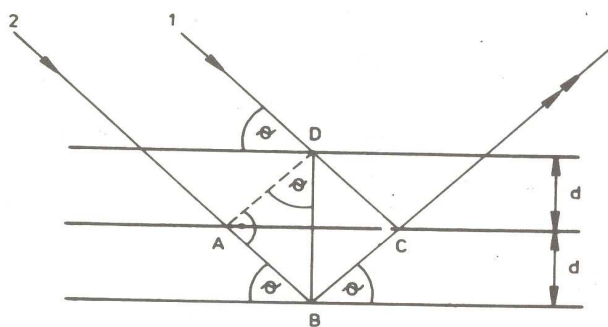
d_{hkl} ... mezirovinná vzdálenost [nm]

$\sin \theta$... difrakční úhel (úhel dopadu) [°]

n ... řád difrakce, celé číslo

λ ... vlnová délka použitého záření [nm]

Pro odvození Braggovy rovnice lze použít Obr. 2.2-5.



Obr. 2.2-5 Odraž záření na paralelních rovinách [13]

Na paralelní vrstvu dopadají pod úhlem θ rovnoběžné paprsky **1** a **2**. Paprsek **2** se zpožďuje za paprskem **1** o vzdálenost $2AB$

$$AB + BC = 2AB \quad (6)$$

Pro pozitivní interferenci musí být vzdálenost $2AB$ celistvým násobkem vlnové délky

$$2 \cdot AB = n \cdot \lambda \quad (7)$$

Podle goniometrie lze funkci $\sin(\theta)$ v pravoúhlém trojúhelníku vyjádřit vztahem

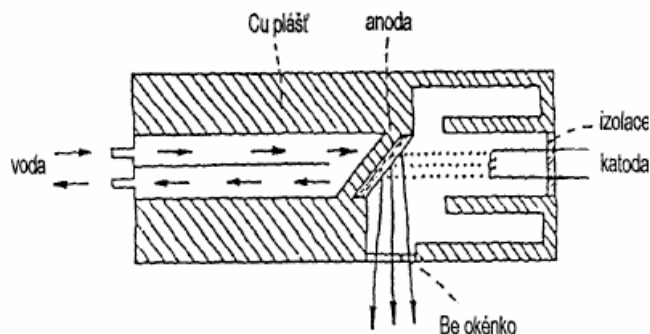
$$\sin \theta = \frac{AB}{d} \quad (8)$$

Spojením rovnic (7) a (8) získáme Braggovu podmínku (5) pro difrakci na krystalu.

2.2.1.4 Instrumentace

Zdroje záření

Nejčastěji se k buzení rentgenova záření používá rentgenova trubice (viz. Obr. 2.2-6). Zdrojem elektronů je v tomto případě wolframové vlákno zapojené jako katoda. Elektrony putují z katody na kovový vzorek, který plní funkci anody. Při zabrždění elektronů na anodě dochází k přeměně části kinetické energie na teplo. Z toho důvodu musí být rentgenova trubice dostatečně chlazená. Zbylá energie se přemění na charakteristické záření, které prostupuje beryliovým okénkem z rentgenovy trubice.



Obr. 2.2-6 Schéma rentgenovy trubice [14]

Monochromátory [12][14]

K odstranění požadovaného charakteristického záření K_{α} od ostatních typů charakteristického záření K_{β} , linie L a spojitého záření se používají krystalové monochromátory. Monochromátory mohou být dvojího typu: rovinné a ohnuté.

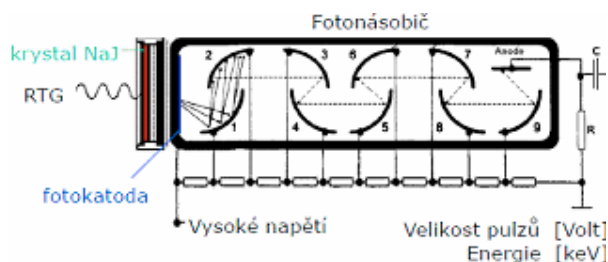
Pro použití **rovinného monochromátoru** je nutné, aby dopadající svazek paprsků byl rovnoběžný. V praxi se používají Sollerovy clony. Nevýhodou je ztráta určité části záření na těchto clonách.

Ohnutý krystal je uměle zakřiven s určitým poloměrem. Plocha krystalu je vybroušena do oblouku. Tento typ krystalu lze se ve spektrofotometru nacházet na Rowlandově kružnici. Výhoda ohnutého krystalu spočívá ve větší rozlišovací schopnosti a v tom, že se k monochromatizaci využívá celý krystal.

Detektory [12][14][15]

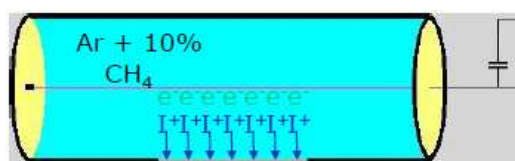
K detekci rentgenova záření se používají různé druhy detektorů.

- Filmy, které umožňují získat celkovou informaci o prostorovém rozložení difraktovaného záření.
- Ionizační komory využívají ionizačních účinků rentgenova záření. Jsou tvořeny válcovou nádobou plněnou plynem se dvěma elektrodami, které jsou spojené se zdrojem konstantního napětí. Fotony uvolňují z atomů plynů elektrony, které při srážkách s okolními částicemi, vytváří iontové páry.
- Scintilační detektory (viz. Obr. 2.2-7) představují spojení scintilačního monokrystalu NaI legovaného 1 % thalia a fotonásobiče. Při dopadu fotonů rentgenova záření na scintilační krystal dochází k emisi viditelného (VIS) a ultrafialového (UV) záření. Přeměněné fotony UV/VIS dopadají na fotonásobiče a vyvolají napěťové pulzy, které se dále vyhodnocují



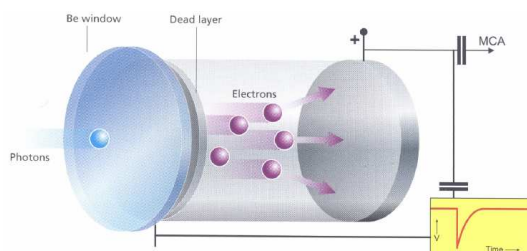
Obr. 2.2-7 Scintilační detektor [16]

- Plynově proporcionální detektor (viz. Obr. 2.2-8) je tvořen válcem, který plní funkci katody, a vláknem uvnitř válce, které plní funkci anody. Prostor je vyplněn směsí inertního plynu (Ar, N₂) a zhasacího plynu (CH₄, CO₂). Foton záření ionizuje inertní plyn a vytváří pár fotoelektron-kationt. Tento pár při pohybu směrem k anodě ionizuje další molekuly inertního plynu. Při každé srážce vzniká napěťový pulz. Funkce zhasacího plynu je v usměrňování počtu párů fotoelektron-kationt, aby nevznikla tzv. lavinová ionizace.



Obr. 2.2-8 Plynově proporcionalní detektor [16]

- Polovodičový detektor (viz. Obr. 2.2-9), který díky dopadajícímu fotonu pracuje na principu vzniku páru elektron-díra. Dochází také ke vzniku proudového impulsu, jenž se následně vyhodnocuje.



Obr. 2.2-9 Polovodičový Si(Li) detektor [16]

2.2.1.5 Metody používané pro zkoumání práškových a polykrystalických látek

Pro zkoumání práškových látek se používají např. tyto metody:

1. Debye-Scherrerova metoda
2. difraktografická metoda

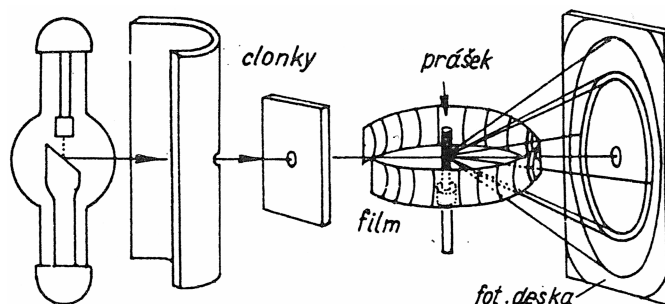
První metoda (Debye-Scherrerova metoda) je starší, druhá metoda je novější. Díky větším vzdálenostem registračního zařízení od vzorku přináší metoda difraktografická přesnější hodnoty mřížkových parametrů [2][12][17].

2.2.1.5.1 Debye-Scherrerova metoda

Debye-Scherrerova metody byla objevena v roce 1917.

Jemně rozemletý vzorek je nanesen na tenké skleněné vlákno, popř. se jím naplní tenkostěnná kapilára, která málo absorbuje rentgenovo záření. Takto připravený vzorek je vložen do válcové komůrky ($\varnothing = 57,4 \text{ mm}$), do níž se vkládá rentgenový film.

Princip Debye-Scherrerovy metody (viz Obr. 2.2-10) spočívá v tom, že dopadající monochromatický svazek rentgenova záření difraktuje na vzorku, což se projeví vznikem symetrických kružnic na rentgenovém filmu. Difrakce mají kuželový tvar s vrcholem ve vzorku.



Obr. 2.2-10 Schéma Debye-Scherrerovy metody [2]

Pokud chceme dosáhnout přesnějších výsledků, musíme použít větší komůrky. Nutností je rovněž prodloužení expoziční doby.

2.2.1.5.2 Metoda difraktografická

Pro analýzu se používá velmi jemný rozemletý vzorek, který se následně nanáší pomocí vhodných adhezivních látek na povrch skleněných destiček. Princip je obdobný jako u Debye-Scherrerovy metody. Rozdíl spočívá v konstrukci. Preparát se vzorkem se otáčí, detektor je umístěn na rameni, které se otáčí s dvojnásobnou rychlostí oproti vzorku.

Zatímco v případě Debye-Scherrerovy metody byl výsledek zpracováván najednou na stacionární film, v případě difraktografické metody dochází k postupnému vyhodnocování pásů, které jsou zapisovány na pohybující se cejchovaný papír, popř. se vyhodnocují číslicově.

Podmínka pro měření záznamu metodou difraktografickou je, aby se vzorek, detektor i záznamový papír pohyboval simultánně.

2.2.1.6 Klady a zápory metody XRD

Stejně jako každá metoda má i metoda XRD řadu výhod a řadu nevýhod. Níže jsou uvedeny některé z nich.

Mezi výhody XRD analýzy patří [18]:

- Nedestruktivnost metody
- Možnost analýzy vzorků s mikroskopickými rozměry
- Možnost analyzovat velmi malá množství vzorku
- Možnost určení koncentrace už od několika tisícín procent

Mezi nevýhody metody patří [18]:

- Přesnost metody – chyby vzniklé měřením mohou být u majoritních složek $\pm 10 \%$, u minerálů, jejichž koncentrace je menší než 20 hm. % mohou vznikat chyby $\pm 20 \%$.
- Pro kvantitativní měření používáme standardy, jejichž parametry ne vždy přesně odpovídají parametrům zkoumaných vzorků (např. pokud jsou standardy odebrány z jiného místa než samotné vzorky).

2.2.1.7 Rietveldova metoda

V roce 1969 Hugo Rietveld vyvinul metodu, která dokázala upřesnit strukturu krystalických látek tím, že fitovala strukturní model na naměřený XRD záznam. Výpočet byl ukončen, pokud se naměřený záznam shodoval s modelovaným záznamem.

Metoda je založena na srovnávání experimentálně zjištěného difrakčního záznamu s vypočteným modelem technikou nejmenších čtverců.

Pro Rietveldovu metodu je potřeba zadat strukturní model, který obsahuje:

- Mřížkové parametry a , b , c , α , β , γ
- Prostorovou grupu
- Polohy atomů v mřížce
- Vlnovou délku a typ použitého záření
- Parametry experimentu

Rietveldova metoda se dá použít pro získání velmi přesných mřížových parametrů, které se následně mohou použít pro kvantitativní účely. Výhodou Rietveldovy metody je, že se používá celý difrakční záznam, díky němuž je tato metoda robustní. Další výhodou je možnost analýzy látek, u nichž dochází k překrývání linií.

Mezi nevýhody metody patří fakt, že se pro analýzu dají použít pouze krystaly, jejichž krystalové roviny jsou obsazeny malým počtem atomů. Dále lze zkoumat pouze minerály, jejichž krystalové struktury jsou známy [16][19][20].

2.2.2 Infračervená (IR) spektroskopie

Podrobnější popis IR spektroskopie jsem provedla v bakalářské práci [21]. Z toho důvodu budou v následující kapitole uvedeny pouze některé informace o IR spektroskopii.

Podstatou IR spektroskopie je interakce IR záření s molekulami látky. Při této interakci se absorbuje pouze ta část záření, která odpovídá vibračním a rotačním energetickým přechodům molekuly. Podmínkou viditelnosti molekuly v IR spektru je změna jejího dipólového momentu.

Z hlediska rozsahu vlnových délek se IR spektroskopie pohybuje v oblasti $12500 - 10 \text{ cm}^{-1}$, což odpovídá $800 - 100 \text{ nm}$.

$$\nu = \frac{10^7}{\lambda} \quad (9)$$

ν ... vlnčet $[\text{cm}^{-1}]$

λ ... vlnová délka $[\text{nm}]$

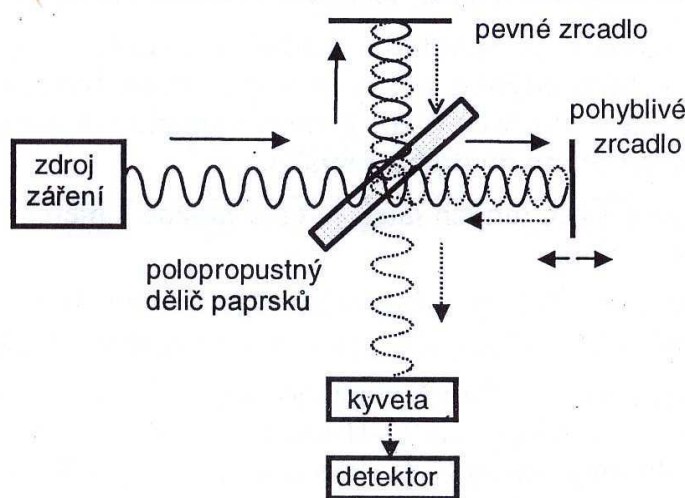
Celou IR oblast lze rozdělit do tří skupin: blízkou NIR ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), střední MIR ($4000 - 250 \text{ cm}^{-1}$) a vzdálenou ($250 - 10 \text{ cm}^{-1}$). Pro analytické účely se běžně využívá střední IR oblast, kterou můžeme rozdělit na oblast charakteristických vibrací ($4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$) a oblast „fingerprintu“ ($1500 - 250 \text{ cm}^{-1}$).

Pásky v oblasti charakteristických vibrací náleží převážně valenčním vibracím a jsou používány k identifikaci funkčních skupin látek. Přesnou polohu pásu ovlivňuje zbytek molekuly.

V oblasti „fingerprintu“ se vyskytují deformační vibrace látek. V této oblasti vykazuje každá látka své specifické IR spektrum.

IR analýza se používá především k identifikaci organických látek. Lze ji však také použít k identifikaci minerálů (jílových minerálů) [21]. Pro kvantifikaci se používá závislost intenzity pásů na koncentraci. Pro vzorky obsahující izolované samostatné pásy lze využít Lambert-Beerův zákon. Problém však nastává v případě, kdy pásy jsou složené či vzájemně se překrývající. Tento problém lze vyřešit použitím multikomponentních statistických technik.

Dnes se k měření využívají spektrofotometry s Furierovou transformací, které obsahují místo monochromátoru Michelsenův interferometr. V Michelsenově interferometru dochází ke skládání záření. Na Obr. 2.2-11 je schematicky znázorněn princip interferometru.



Obr. 2.2-11 Schéma Michelsenova interferometru [21]

Paprsek ze zdroje dopadá na polopropustný dělič paprsků. Polovina záření se odrazí na pevné zrcadlo, na kterém se zpětně odrazí na polopropustný dělič. Druhá polovina paprsku ze zdroje projde děličem paprsků a odrazí se na pohyblivém zrcadle zpět do dělice paprsků. Poté na děliči paprsků dojde i interferenci záření. Výsledný interferogram je pak převeden pomocí Furierovy transformace na IR spektrum [17][22].

2.2.2.1 Měřicí techniky IR spektroskopie pevných vzorků

Pro IR analýzu lze použít několik technik, jež lze rozdělit na techniky transmisní a techniky odrazové.

2.2.2.1.1 Transmisní techniky

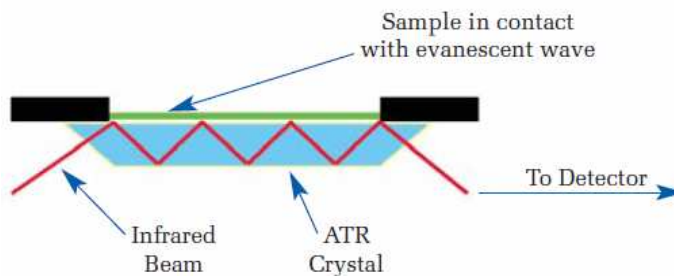
Z důvodu dostatečně velké optické dráhy lze tyto transmisní techniky použít pro analýzu nízkých koncentrací analytu. Nevýhodou však je náročnější příprava vzorku. Mezi transmisí techniky patří:

Technika KBr tablet

Technika KBr tablet se používá k analýze pevných látek. Vzorek se mísí s KBr a následně se mele a homogenizuje. Poté se pod tlakem vylisuje tableta o určitém průměru. Nevýhodou metody je hygroskopičnost KBr. Z toho důvodu je nutno v případě měření jílových minerálů věnovat vyšší pozornost přípravě vzorku.

2.2.2.1.2 Odrazové techniky

Metoda zeslabené totální reflexe (ATR)

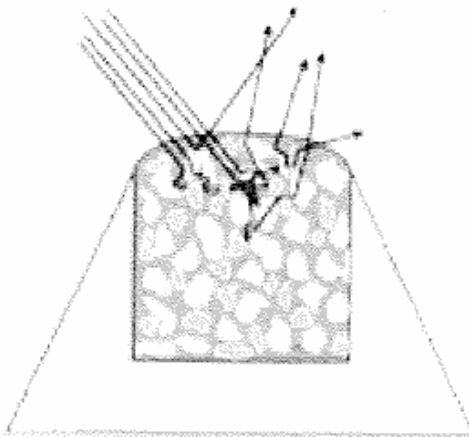


Obr. 2.2-12 Schéma odrazové techniky ATR [23]

ATR metoda (viz. Obr. 2.2-12) je založena na celkovém vnitřním odrazu paprsku na chemicky hustším prostředí (krystalu). Vzorek je nanesen na krystal. IR záření dopadá na krystal, na kterém dochází k odrazu. Mizivá část paprsku se však láme do opticky řidšího prostředí. Při odrazu záření dochází k částečnému pohlcení záření, což se projeví ve spektru.

Mezi nevýhody měření práškových vzorků patří špatná přilnavost vzorku ke krystalu. Toto lze vyřešit dobrým upěchováním vzorku v měřicím nástavci. Pokud má ale vzorek větší tvrdost než krystal, může dojít k poškození krystalu.

Metoda difúzní reflexe (DRIFT)



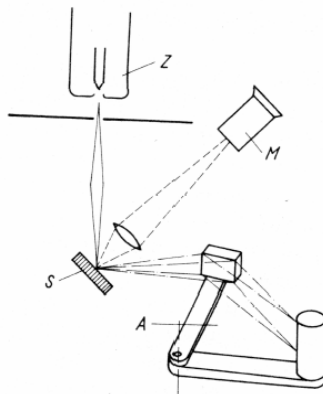
Obr. 2.2-13 Schéma vzniku difúzně reflexního záření [24]

Jak je zobrazeno na Obr. 2.2-13 dochází při interakci záření s práškovým vzorkem ke třem jevům: spekulární reflexi (paprsek se odrazí na povrchu), difúzně-spekulární reflexi (paprsek se odrazí uvnitř vzorku) a difúzní reflexi (paprsek je difúzně rozptýlen ve vzorku). Difúzní složka se odfiltruje od složky spekulární a difúzně spekulární. Odfiltrované difúzní záření je fokusováno a přivádí se na detektor.

Mezi výhody techniky DRIFT patří rychlá příprava vzorku.

2.2.3 Elektronová mikroanalýza

Elektronová mikroanalýza slouží jak k analýze povrchu, tak ke kvantitativní analýze. Na Obr. 2.2-14 je zobrazeno schéma elektronového mikroskopu. Při této metodě dochází k soustředění elektronového paprsku na určitou plochu vzorku. Primární rentgenovo záření je analyzováno v rentgenově spektrofotometru.



Obr. 2.2-14 Schéma elektronového mikroskopu [21]

Popis Obr. 2.2-14: Z – elektronové dělo s magnetickými čočkami, s – vzorek,
M – pomocný mikroskop, A – rentgenový analyzátor

Elektronové mikroskopy lze rozdělit do dvou skupin

- Skenovací elektronové mikroskopy (SEM), které k analýze povrchu využívají odražené elektrony.
- Transmisní elektronové mikroskopy (TEM), které k analýze využívají prošlé elektrony.

V případě TEM je potřeba, aby elektrony měly vyšší energii, s čímž souvisí vyšší urychlovací napětí než u SEM.

Před vlastní analýzou je potřeba vzorek vhodně připravit broušením a leštěním. Nevodivé materiály je potřeba pokovit tenkou vrstvou hliníku nebo zlata.

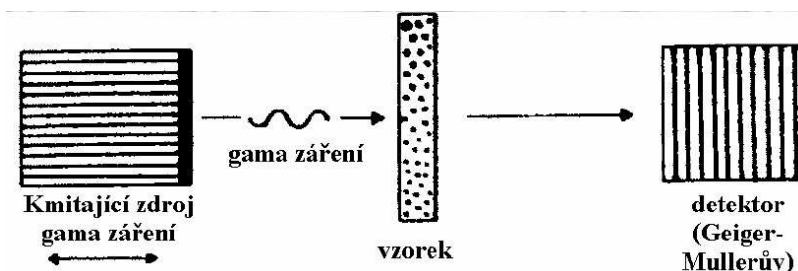
Kvantifikace metody spočívá ve srovnávání intenzit příslušných čar rentgenova spektra standardů a neznámého vzorku.

Mezi nevýhody této metody patří fakt, že se analyzuje pouze malá část vzorku, na kterou dopadá úzký svazek elektronů. Z důvodu toho může u nehomogenních vzorků dojít ke zkreslení celkové informace o vzorku. Problém nehomogenosti vzorku se dá částečně vyřešit použitím tzv. mapování vzorku. Tato metody je však časově velmi náročná a může trvat i desítky hodin [15][17][22].

2.2.4 Mössbauerova spektroskopie

V roce 1957 Mössbauer zjistil, že γ -záření může být emitováno nebo rezonančně absorbováno atomovými jádry některých izotopů (^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{152}Eu , ^{197}Au).

Princip Mössbauerovy spektroskopie spočívá v tom, že fotony γ -záření vyzařované radioaktivním zdrojem, který se rovnoměrně pohybuje ke vzorku, jsou rezonančně absorbovány jádry adsorbátoru a dále se detekují pomocí scintilačního detektoru. Zdroj je tvořen tenkou fólií obsahující radionuklid např. ^{57}Co , s $t_{1/2} = 270$ dní. Energie γ -záření se posuvem radioaktivního zdroje zmenšuje nebo zvětšuje, což odpovídá Dopplerovu jevu. Schéma Mössbauerovy jevu je uvedeno na Obr. 2.2-15.



Obr. 2.2-15 Schéma Mössbauerova jevu [25]

Výsledný záznam je závislost počtu naměřených impulsů na rychlosti pohybu zdroje. Ze spektra můžeme získat následující parametry:

1. izomerní posun - poskytuje informace o valenčních elektronech
2. hyperjemné interakce – zkoumá se chemické vlastnosti a struktura látek
3. kvadrupolové štěpení – poskytuje informace o krystalové mřížce a koordinačním čísle.

Mössbauerovu spektroskopii se dá použít jak pro identifikaci, tak pro kvantifikaci. Pro identifikaci se používá metoda „fingerprintu“. Každý minerál má své specifické spektrum, díky němuž lze analyzovat minerál ve směsi. Mössbauerova spektroskopie slouží pouze pro analýzu vzorků minerálů, které mají ve své struktuře obsažené železo.

Výhodou této metody je dobrá rozlišitelnost oxidačních stavů železa, dále vysoká citlivost metody a možnost získání informací jak o krystalové mřížce, tak o poruchách, vnitřním poli, orientaci lokálních momentů atd.

Nevýhodou je fakt, že metoda není vhodná pro analýzu všech minerálů, ale pouze těch, které obsahují železo (př. sulfidy, sulfáty, vermikulity) [25][26][27].

2.3 Multikomponentní statistické (chemometrické) metody

Existuje celá řada multikomponentních statistických metod. Mezi nejpoužívanější techniky patří analýza hlavních komponent (Principal Component Analysis, PCA), regrese hlavních komponent (Principal Component Regression, PCR) a metoda částečně nejmenších

čtverců (Partial Least-Squares, PLS) [28]. Chemometrické metody se používají v celé řadě oborů (sociologie, ekonomie, zdravotnictví, ...). Tyto metody se dají velmi dobře používat i při vyhodnocování výsledků spektrální analýzy.

2.3.1 Analýza hlavních komponent (PCA)

Cílem metody PCA je redukce původního počtu proměnných na mnohem menší počet tzv. latentních proměnných, které jsou nazývány *hlavními komponentami*. Při metodě PCA dochází k transformaci původních proměnných do nového souřadnicového systému, u kterého jsou osy tvořeny právě hlavními komponentami.

Hlavní komponenty jsou navzájem nezávislé a představují lineární kombinaci původních proměnných. Nově vzniklé komponenty jsou seřazeny podle variability pozorovaných proměnných.

Princip metody je založen na iteračním algoritmu. První hlavní komponenta popisuje největší variabilitu systému mezi všemi lineárními kombinacemi a má tvar:

$$y_1 = \sum_{j=1}^m v_{1j} x_j = v_1^T x \quad (10)$$

y_j ... latentní proměnná

x_j ... původní proměnná

v_1^T ... vektor koeficientů

Druhá komponenta popisuje již menší množství variability systému. Tento poměr se s narůstajícím počtem hlavních komponent snižuje.

Počet hlavních komponent se v praxi volí tak, aby popisoval 80 – 90 % variability systému [29].

Metoda PCA v sobě zahrnuje řadu problémů:

- Použití malého počtu hlavních komponent – nedostatečné popsání dat a ztráta informací.
- Použití velkého počtu hlavních komponent – do modelu může být zahrnuta balastní informace (šum).
- Neodstranění odlehlých bodů – původce hrubých chyb metody.
- Zkreslení modelu odstraněním odlehlých objektů s důležitými informacemi.

2.3.2 Regrese hlavních komponent (PCR)

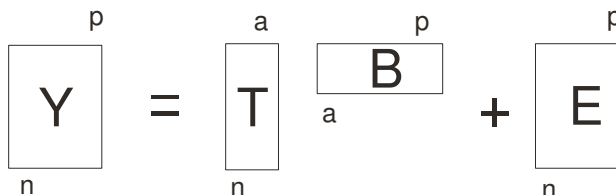
PCR analýza je jednou z chemometrických metod, která spojuje poznatky PCA analýzy a vícenásobné lineární regrese (Multiple Linear Regression MLR). Metoda je založena na iteračním algoritmu.

Princip PCR metody lze matematicky popsat pomocí rovnice:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{T}\mathbf{B} + \mathbf{E} \quad (11)$$

kde \mathbf{Y} označuje matici kvantitativních závislých proměnných o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{p} -sloupcích. Počet řádků \mathbf{n} je dán počtem vzorků použitých ke kalibraci, počet sloupců \mathbf{p} je dán počtem závislých proměnných (kvantitativní informace - obsah složky). Výsledkem transformace je matice komponentního skóre (score matrix) \mathbf{T} o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{a} -sloupcích, matice komponentní zátěže (loading matrix) \mathbf{B} o \mathbf{a} -řádcích a \mathbf{p} -sloupcích a zbytková matice \mathbf{E} o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{p} -sloupcích. Člen \mathbf{a} je dán počtem použitých hlavních komponent.

Graficky lze výše uvedenou rovnici znázornit pomocí blokových schémat (Obr. 2.3-1):



Obr. 2.3-1 Grafické znázornění principu PCR metody [31]

PCR kalibrace se provádí ve dvou krocích:

1. analýza hlavních komponent (PCA)
2. vícenásobná lineární regrese (MLR).

Podmínky pro správnou funkci PCR:

- minimální počet kalibračních standardů je roven trojnásobku počtu stanovovaných složek
- standardy by měly obsahovat všechny stanovované složky
- koncentrace všech složek na sobě nejsou závislé

Výhody PCR [32]:

- Umožňuje provádět kalibraci složek, jejichž pásy se překrývají.
- Umožňuje manipulaci s neznámými složkami, nebo nečistotami, které absorbují ve zkoumaných oblastech.
- Je mnohem robustnější než klasická přímková kalibrace, neboť pro analýzu jsou využity všechny body v analyzovaném regionu.
- Není třeba stanovit individuálně regiony pro každou složku.

Nevýhody PCR [32]:

- Vyžadují velké množství standardů.
- Matematické vyjádření je obtížné.

2.3.3 Partial Least Squares (PLS)

Metoda částečně nejmenších čtverců (PLS) byla vyvinuta v 70. letech 20. století Hermanem Woldem jako technika používaná v ekonomii. Zanedlouho se začala používat i v chemickém inženýrství a chemometrii.

PLS metoda je alternativou metody PCR a je založena na vlastnostech iteračního algoritmu NIPALS (Nonlinear Iterative Partial Least Squares). Počet spektrálních proměnných je převeden na mnohem menší počet tzv. „*faktorů*“. Faktor je kombinací spektrálních charakteristik použitých spekter, které neobsahují balastní spektrální data. Faktor použitý v PLS analýze plní obdobnou funkci jako hlavní komponenta v PCR či PCA metodě. Dále je provedena transformace komprimované spektrální matice na matici latentních proměnných. Stejná úprava je provedena i v matici kvantitativních dat a mezi oběma maticemi latentních proměnných je hledána regresní závislost [30].

Vektorově lze závislosti transformace matic popsat matematickými rovnicemi:

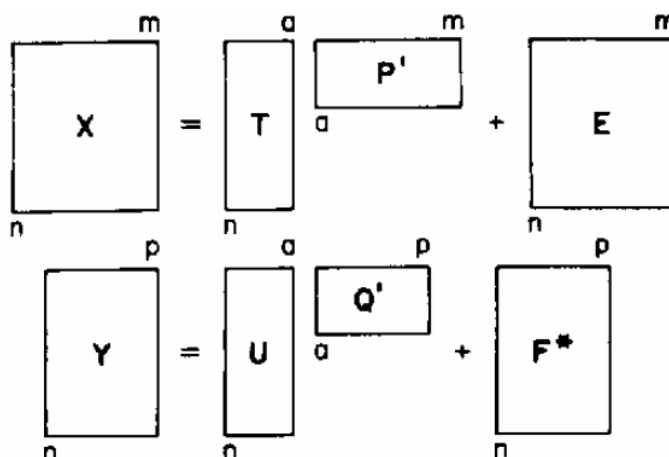
$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}' + \mathbf{E} \quad (12)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{U}\mathbf{Q}' + \mathbf{F}^* \quad (13)$$

Kde \mathbf{X} představuje nezávislou matici spektrální informace o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{m} -sloupcích. Počet řádků \mathbf{n} je dán počtem analyzovaných vzorků, počet sloupců \mathbf{m} je dán počtem nezávislých proměnných (spektrální informace, např. absorpance v konkrétních vlnových délkách). Transformací získáme matici komponentního skóre (score matrix) \mathbf{T} , o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{a} -sloupcích, dále matici komponentní zátěže (loading matrix) \mathbf{P}' o \mathbf{a} -řádcích a \mathbf{m} -sloupcích a zbytkovou matici \mathbf{E} o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{m} -sloupcích. Člen \mathbf{a} označuje počet použitých faktorů.

V případě transformace matice kvantitativní informace \mathbf{Y} platí obdobná závislost jako u transformace matice spektrální informace \mathbf{X} . Závislá matice kvantitativní informace \mathbf{Y} o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{p} -sloupcích je transformovaná na matici komponentního skóre (score matrix) \mathbf{U} o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{a} -sloupcích, matici komponentní zátěže (loading matrix) \mathbf{Q}' o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{p} -sloupcích a zbytkovou matici \mathbf{F}^* o \mathbf{n} -řádcích a \mathbf{p} -sloupcích. Člen \mathbf{p} označuje počet závislých proměnných (kvantitativní informace – obsahy složky).

Graficky lze výše uvedené závislosti znázornit následujícím blokovými schématy (Obr. 2.3-2):



Obr. 2.3-2 Grafické znázornění principu PLS metody [31]

Pro PLS analýzu je velmi důležitou informací počet faktorů. Jednotlivé faktory odpovídají reziduím, které v sobě zahrnují jak důležitou spektrální informaci, tak balastní informaci (šum). Pro analýzu je velmi důležité vyhodnocení počtu faktorů tak, aby do analýzy byla zapojena veškerá spektrální informace, ale zároveň aby do analýzy nebyl zapojen šum, který by ovlivnil výsledky analýzy.

Lze rozlišit dva druhy PLS algoritmů – PLS-1 a PLS-2. Metoda PLS-1 pracuje s jednotlivými datovými maticemi každého analytu. Velikost matic kvantitativních informací **Y** se tedy zmenší na rozměr (n,1). Zatímco u PLS-1 je vytvořen model pro každý analyt, u metody PLS-2 je vytvořen jeden komplexní model. Hlavní výhodou PLS-2 je vyšší rychlost [33][34].

Při PLS analýze je nutné, aby byl počet kalibračních standardů minimálně roven trojnásobku počtu stanovovaných minerálních složek. Standardy by měly obsahovat všechny stanovované minerály. Je důležité, aby koncentrace složek byly na sobě nezávislé. Pro PLS analýzu je nevyhnutelná volba kalibračních a validačních standardů.

PLS analýza se používá pro řešení komplexních analytických problémů, pro které platí následující tvrzení:

- Počet analyzovaných složek je velký.
- Pásky komponent nebo jejich regiony se překrývají.
- Základní linie spekter jsou proměnlivé.
- Chemické interakce mezi komponentami způsobují rozšíření a posun spektrálních pásů.
- Matrice vzorku není dobře definována.

Výhody PLS [32]:

- Umožňují kalibraci za použití pásů nebo oblastí složek minerálů, které se překrývají.
- Umožňuje manipulaci s neznámými složkami, nebo nečistotami, které absorbují ve zkoumaných oblastech.
- Je robustní, neboť pro analýzu jsou využity všechny body analyzovaného regionu.
- Není třeba stanovit individuálně regiony pro každou složku.
- Software dovoluje optimalizaci řady faktorů pro každou měřenou složku.
- Software nabízí pro vyhodnocení PLS metody plný soubor diagnostických nástrojů.

Nevýhody PLS metody [32]:

- Velký počet standardů potřebný ke kalibraci.
- Matematický popis metody je obtížný.

Obě metody PLS i PCR jsou velmi obdobné, rozdíl je však ve zpracování kalibrace. Zatímco kalibrace PLS metody se provádí v jednom kroku, kalibrace metody PCR se provádí ve dvou krocích (nejprve je provedena PCA a teprve následně regresní krok). Možnosti aplikace obou metod jsou rovněž obdobné.

Při použití multikomponentních metod jsou potřebné dvě skupiny standardů; standardy kalibrační a validační. Kalibrační standardy jsou použity pro konstrukci kalibračního modelu a validační standardy pro zjištění predikčních schopností tohoto modelu. Počet validačních standardů by měl tvořit pětinu až třetinu počtu standardů kalibračních [30].

Multivariační metody PCR a PLS jsou popsány v celé řadě publikací např. [31][33][35][36].

3 Experimentální část

Měření bylo prováděno v laboratořích katedry analytické chemie a zkoušení materiálů v prostorách VŠB-TUO.

Pro přípravu vzorku a následné měření byly použitý následující přístroje, chemikálie a software.

Chemikálie:

- KBr pro IR spektroskopii MERCK (Německo)

Přístroje a softwarové vybavení

- Muflová pec
- Analytické váhy
- Vibrační mlýnek
- Infračervený spektrofotometr NEXUS 470 (ThermoNicolet, USA)
- Software EZ OMNIC (ThermoNicolet, USA)
- Software TQ ANALYST 6.2.1.509 RELEASE (ThermoNicolet, USA)
- Software QC Expert 2.7 (Trilobite, ČR)

3.1 Analyzované vzorky

Celkem bylo analyzováno 86 vzorků jílovců a jílových břidlic. Z toho 78 vzorků (**K1 - K78**) bylo použito pro tvorbu kalibračních modelů. Dále byla pomocí 6-ti vzorků (**A - F**) ověřena shodnost výsledků získaných pomocí kalibračních modelů a referentní XRD metody. Nakonec byla pomocí dvou vzorků (**G a H**) zjištěna opakovatelnost metody.

Vzorky byly odebírány z různých souvrství spodní až střední křídy patřících do Slezské jednotky Moravskoslezských Beskyd. Pro přehlednost je seznam vzorků spolu s místem odběru a výsledky z XRD analýzy uveden v příloze viz. Tab. 7.1-1, Tab. 7.1-2, Tab. 7.1-3.

3.1.1 Úprava vzorku a XRD analýza

Tato část úpravy a analýzy vzorku byla provedena Institutem geologického inženýrství HGF VŠB-TUO a nebyla součástí DP.

Veškeré studované vzorky byly jemně rozemlety v achátovém mlýnku. Před dalším měřením byla provedena homogenizace rozemletých vzorků důkladným promícháním a několikerým přesypáním všeho materiálu. Následně byly pomocí rentgenové difrakční analýzy stanoveny obsahy minerálů jednotlivých vzorků.

Vzorky byly analyzovány Rietveldovou metodou na rentgenovém difraktometru ID3003 (Rich. Seifert-FPM, Germany) s digitálním vyhodnocením dat. Vzorky byly analyzovány

v kyvetách plněných zepředu. Pro kvantitativní analýzu byl použit software RayfleX (RayfleX ScanX and RayfleX Analyze).

Parametry XRD analýzy:

- Co lampa
- Fe filtr
- Napětí: 40kV
- Proud: 35mA
- Geometrie goniometru 2 θ / θ
- Krok metody: 0,05°
- Čas měření kroku: 3s

3.2 Měření IR spekter

3.2.1 Příprava KBr

Na začátku každého pracovního dne byl bromid draselný žíhán v muflové peci při teplotě 350°C po dobu 1 hodiny. Poté byl bromid draselný vložen do exikátoru, kde došlo k vychladnutí na laboratorní teplotu.

3.2.2 Měření IR spekter břidlic

Pro analýzu bylo odváženo 5 - 10 mg vzorku a 380 - 400 mg KBr. Směs byla převedena do vibračního mlýnku, kde byla po dobu 15 s homogenizována. Poté byla zhomogenizována směs přesypána do difúzního nástavce spektrofotometru a následně bylo technikou difúzní reflexe naměřeno IR spektrum. Každý vzorek byl připraven a následovně měřen 5x. Z pěti naměřených spekter bylo v programu EZ Omnic vypočteno průměrné spektrum, které bylo použito pro další analýzu.

Parametry použité při měření IR spekter:

- Počet scanů: 256
- Rozlišení: 8,0 cm⁻¹
- Apodizace: Happ-Genzel
- Jednotka intenzity absorpce záření: Kubelka-Munk
- Měřená oblast: 400 – 4000 cm⁻¹

3.3 Tvorba kalibrační modelů

Za použití průměrných IR spekter a výsledků XRD analýzy 78 vzorků byly pomocí metody PLS vytvořeny kalibrační modely. Při tvorbě modelů se postupovalo následujícím způsobem:

3.3.1 Vložení spektrální a kvantitativní informace

Do programu TQ Analyst byla vložena průměrná IR spektra břidlic, která byla použita pro tvorbu matice nezávislých spektrálních proměnných **X** (viz. kap. 2.3.3)

Následně byly pro všechny vzorky vkládány obsahy jednotlivých vybraných minerálů (chlorit, muskovit, plagioklas, křemen) získaných XRD analýzou. Tyto informace byly použity pro tvorbu závislé matice kvantitativní informace **Y** (viz. kap. 2.3.3).

3.3.2 Korekce optické dráhy paprsku

K měření IR spekter byla použita technika DRIFT. Jak již bylo zmíněno v části 2.2.2.1.2, u techniky DRIFT se analyzuje difúzní složka záření. Pro tuto techniku platí, že optická dráha paprsku je závislá na prostorovém uspořádání částic vzorku v difúzním nástavci. Optická dráha paprsku u techniky DRIFT není známá a nelze ji zjistit. Pro sjednocení optické dráhy jednotlivých vzorků je nutné použít korekci. V případě DRIFT techniky se doporučuje pro odhad optické dráhy paprsku použít korekční metodu Multiplicative signal correction (MSC).

3.3.3 Volba spektrální oblasti a analýza hlavních komponent

Jedním z velmi důležitých parametrů tvorby kalibračního modelu je správná volba spektrální oblasti. Pro odhad spektrálních regionů byla použita metoda PCA matice nezávislých spektrálních proměnných **X**. Pro tvorbu kalibračních modelů nebyla použita celá oblast vlnočtů, ale pouze dva regiony. První region byl v rozmezí 4000 - 2750 cm⁻¹. Tímto regionem byla proložena dvoubodová základní linie. Druhým regionem bylo rozmezí 1300 - 400 cm⁻¹, základní linie byla proložena jednobodově. Grafické znázornění obou regionů je možno vidět v následujícím záznamu zátěžových spekter (viz. Obr. 3.3-1).



Obr. 3.3-1 Zátěžová spektra

Ve výše uvedeném Obr. 3.3-1 jsou znázorněny příspěvky hlavních komponent (PC). Jak je vidět, PC3 popisuje model téměř z 90 %. Další PC již v sobě nesou jen malý informační příspěvek k popisu modelu, z toho důvodu bylo pro další analýzu použito max. PC3.

PC3 obsahuje velmi intenzivní pás při 1450 cm^{-1} . Tento pás odpovídá vibračním uhličitánům. Jelikož analyzované minerály neobsahují uhličitany, tato oblast nebyla použita pro kalibraci (i když uvedený pás byl velmi intenzivní).

3.3.4 Volba faktoru

Posledním důležitým parametrem kalibračního modelu byl počet faktorů. Faktor je obdobou hlavní komponenty u PCA metody. Počet faktorů byl zjištěn z křivky PRESS, která vyjadřuje závislost rezidua na faktoru (viz. kap 2.3.3).

Více o problematice volby faktorů je uvedeno v literatuře [37][38].

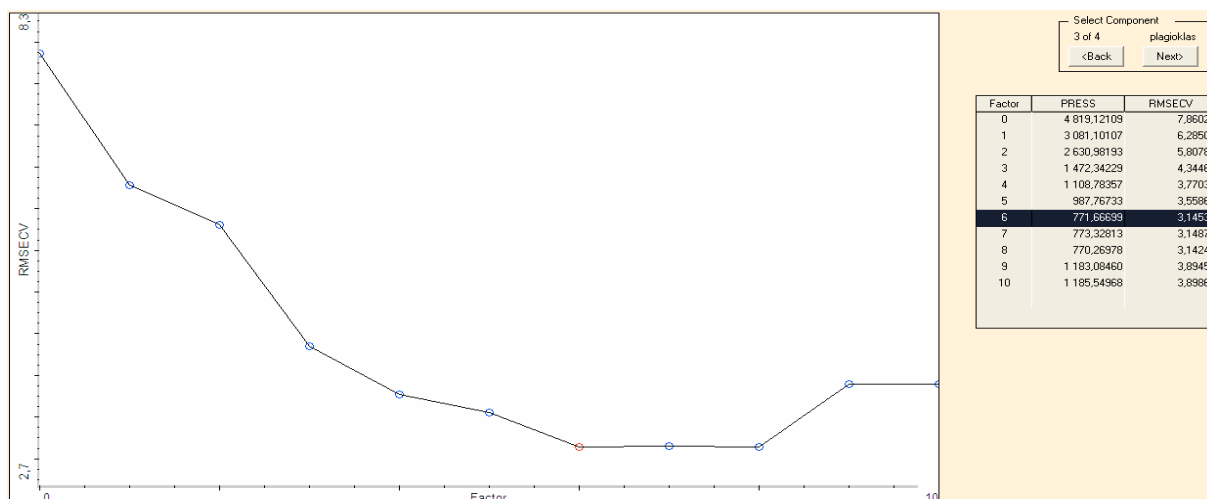
$$PRESS = \sum_{i=1}^n (C_i^{True} - C_i^{Predicted})^2 \quad (14)$$

PRESS ... predicted residua errors sum of squares [(hm. %)²]

C_i^{True} ... skutečná koncentrace [hm. %]

$C_i^{Predicted}$... predikovaná koncentrace [hm. %]

n ... počet vzorků [-]



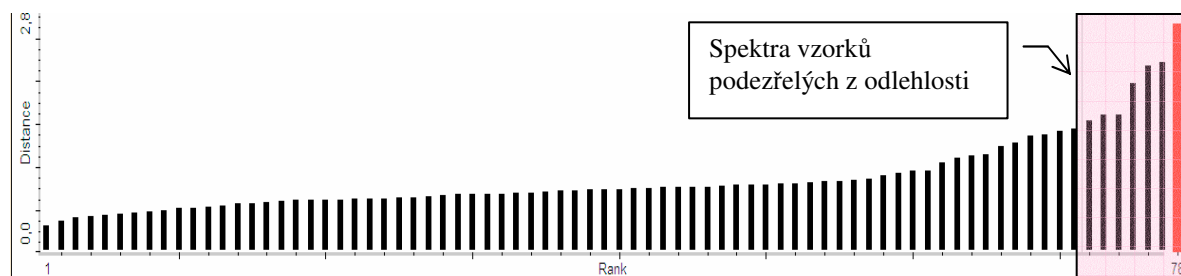
Obr. 3.3-2 PRESS závislost plagioklasu

Počet faktorů by měl odpovídat minimální hodnotě PRESS. Avšak může nastat případ, kdy již nedochází k výraznému poklesu hodnoty PRESS (viz. Obr. 3.3-2). V takovém případě se počet použitých faktorů volí podle poslední výraznější změny hodnoty PRESS.

3.3.5 Odlehlá spektra

Pro analýzu odlehlých spekter byl použit Dixonův test a score plot vycházející z PCA. Software TQ Analyst umožňoval vytipování možných odlehlých spekter. Mým úkolem bylo následné prozkoumání zda se jedná či nejedná o odlehlá spektra.

3.3.5.1 Dixonův test

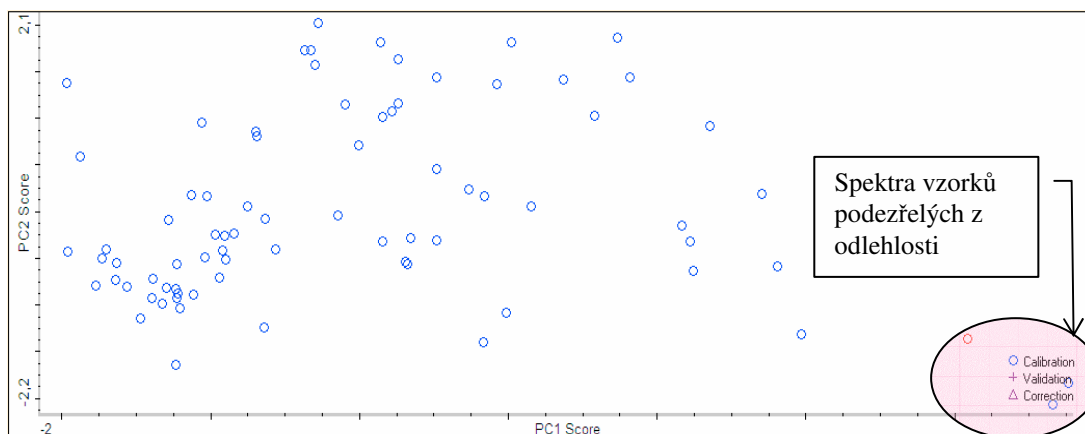


Obr. 3.3-3 Spektrum odlehlých vzorků

Dle Dixonova testu (viz. Obr. 3.3-3) bylo 7 vzorků podezřelých z odlehlosti. Byly to vzorky: K13, K21, K25, K26, K33, K36, K67.

Po následném prozkoumání IR spekter výše uvedených vzorků nebyla shledána jejich odlehlost. Spektra vykazovala spektrální znaky shodné se spektry ostatních vzorků. Z toho důvodu byly výše uvedené rovněž použity pro tvorbu kalibračních modelů.

3.3.5.2 Score plot



Obr. 3.3-4 Score plot

Podle grafu score plot (viz. Obr. 3.3-4) se tři vzorky (K3, K4 a K63) nachází mimo shluk ostatních vzorků. Lze tudíž říci, že by se mohlo jednat o odlehlé vzorky.

Po následném prozkoumání IR spekter výše uvedených vzorků nebyla shledána jejich odlehlost. Spektra vykazovala spektrální znaky shodné se spektry ostatních vzorků. Z toho důvodu byly výše uvedené vzorky rovněž použity pro tvorbu kalibračních modelů.

3.3.6 Validace

Validace je nástrojem pro posouzení kvality kalibračního modelu. Je nedílnou součástí kalibrace. V případě multikomponentní analýzy dochází ke kalibraci a validaci modelu současně.

Existují dva typy validace:

1. pomocí kalibračního a validačního setu
2. pomocí cross-validace.

Zatímco u kalibrace pomocí kalibračně validačního setu musíme sami vybrat vzorky kalibrační a validační, u cross-validační metody software postupně vybírá několik vzorků validačních, kterými získaný model validuje. Tento výběr se opakuje, dokud se nevyhodnotí veškeré možnosti. Pro účely této práce byla jako validační metoda vybrána cross-validace.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Kalibrační modely

Pro vytvoření kalibračního modelu byla použita metody PLS (viz. kap. 2.3.3), kterou lze popsat pomocí korelačního koeficientu, relativní směrodatné chyby kalibrace (RMSEC) a počtem faktorů. Níže je uveden vztah pro výpočet RMSEC.

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{c}_i - c_i)^2}{n}} \quad (15)$$

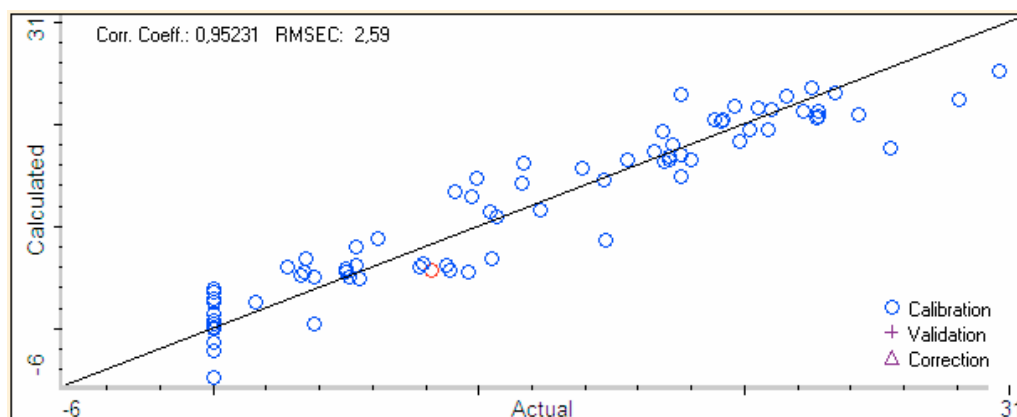
RMSEC ... relativní směrodatná chyba kalibrace [hm. %]

\bar{c}_i ... vypočtený obsah i-tého kalibračního standardu [hm. %]

c_i ... zadaná hodnota obsahu i-tého kalibračního standardu [hm. %]

n ... počet použitých kalibračních standardů [-]

Pro příklad je na Obr. 4.1-1 uvedena kalibrační závislost chloritu. Kalibrační modely ostatních minerálů jsou uvedeny v příloze.



Obr. 4.1-1 Kalibrační závislost chloritu

V Tab. 4.1-1 jsou pro srovnání uvedeny parametry kalibračních modelů jednotlivých minerálů.

Tab. 4.1-1 Parametry kalibračního modelu

Metoda Cross validace				
	Chlorit (Ilb-2)	Muskovit (2M1)	Plagioklas (albit)	Křemen
Korelační koeficient.	0,95231	0,85983	0,96823	0,80678
RMSEC (hm. %)	2,59	8,11	1,93	7,34
Počet faktorů	6	8	6	3

Z výsledků uvedených v Tab. 4.1-1 je patrné, že nejlepší parametry byly dosaženy v případě chloritu a plagioklasu. Jejich korelační koeficienty byly téměř jednotkové a relativní směrodatná chyba kalibrace byla v případě chloritu rovna 2,59 hm. % a v případě plagioklasu 1,93 hm. %. V případě muskovitu a křemene byly získány poněkud horší parametry kalibračního modelu.

Dále je v Tab. 4.1-1 uveden počet použitých faktorů, který byl zjištěn z křivky PRESS. V případě křemene byl ke tvorbě kalibračního modelu použit nejmenší počet faktorů.

4.2 Analýzy kontrolních vzorků

Pro alespoň částečnou validaci navržené kvantifikace majoritních minerálů v břidlicích bylo provedeno statistické zhodnocení námi zjištěných výsledků z kalibračních modelů s referentními výsledky XRD analýzy.

Pomocí vytvořených kalibračních modelů byla provedena kvantifikace osmi kontrolních vzorků (A – H). U vzorků A - F byla analyzována shodnost výsledků získaných vytvořenými kalibračními modely s výsledky XRD analýzy a následné zjištění relativní chyby získaných výsledků. Dále byla pomocí dvou vzorků (G a H) zjišťována opakovatelnost metody.

4.2.1 Ověření shodnosti kontrolních vzorků

Pro ověření shodnosti výsledků byla použita průměrná IR spektra 6-ti vzorků (A – F), které byly kvantifikovány pomocí vytvořených kalibračních modelů. Poté byla ověřena shodnost metod pomocí párového testu, porovnání dvou výběrů [29] a Youdenovy grafické metody [39]. Následně byly vypočteny relativní chyby získaných výsledků.

V Tab. 4.2-1 jsou zobrazeny výsledky referentní XRD analýzy, výsledky získané z vytvořených kalibračních modelů a relativní chyby těchto výsledků.

Tab. 4.2-1 Kvantifikace metody, analýza správnosti

vzorky	Obsah chloritu (Ilb-2)			Obsah muskovitu (2M1)			Obsah plagioklasu (albit)			Obsah křemene		
	XRD	IR		XRD	IR		XRD	IR		XRD	IR	
	w (hm. %)	w (hm. %)	δ (%)	w (hm. %)	w (hm. %)	δ (%)	w (hm. %)	w (hm. %)	δ (%)	w (hm. %)	w (hm. %)	δ (%)
A	8,2	7,35	10,37	42,1	26,49	37,08	3,3	2,9	12,12	39,5	40,24	1,87
B	3,0	5,66	88,67	37,4	41,17	10,08	6,7	5,15	23,13	52,9	47,72	9,79
C	5,8	7,16	23,45	14,9	20,18	35,44	2,3	2,08	9,57	41,6	23,35	43,87
D	10,8	15,17	40,46	9,9	9,78	1,21	27,0	21,63	19,89	52,3	37,18	28,91
E	19,5	18,68	4,21	35,0	33,19	5,17	16,2	13,99	13,64	25,0	28,02	12,08
F	19,0	19,82	4,32	29,7	33,98	14,41	15,8	12,55	20,57	35,5	31,56	11,10

Pro výpočet relativní chyby byl použit vztah:

$$\delta = \frac{|x - X|}{X} \cdot 100\% \quad (16)$$

δ ... relativní chyba [%]

x ... obsah minerálů získaných PLS metodou [hm. %]

X ... obsah minerálů získaných referentní XRD analýzou [hm. %]

Relativní chyby měření se pohybovaly v rozmezí 1,21 % až do 88,67 %. Hodnota 88,67 % u analýzy chloritu vzorku **B** byla ojedinělá. Další takto vysoké hodnoty relativní chyby již nebyly zjištěny.

Relativní chyby chloritu se pohybovaly v rozmezí 4,21 % u vzorku **E** až do 88,67 % u vzorku **B**. Vysoká relativní chyba u vzorku **B** byla velmi pravděpodobně zapříčiněna nízkou hodnotou obsahu chloritu ve vzorku.

V případě muskovitu se relativní chyby měření pohybovaly od 1,21 % u vzorku **D** po hodnotu 37,08 % u vzorku **A**.

V případě plagioklasu byly získány uspokojující výsledky. Relativní chyba měření se pohybovala v intervalu 9,57 % u vzorku **C** do hodnoty 23,13 % u vzorku **B**.

Relativní chyba měření křemene se pohybovala v rozmezí 1,87 % u vzorku **A** po 43,87 % u vzorku **C**.

Z výsledků je patrné, že chyba měření IR analýzy vzhledem k XRD analýze byla do 40 %, ve většině případů však byla do 20 %.

Následně byly výsledky podrobeny statistickým testům shodnosti. Pro testování byl použit párový test, porovnání dvou výběrů a Youdenova grafická metoda. V následující Tab. 4.2-2 jsou souhrně uvedeny výsledky testování. Podrobné výsledky použitých testů jsou uvedeny v příloze.

Tab. 4.2-2 Shoda metod - souhrnná tabulka

	Chlorit (Ilb-2)	Muskovit (2M1)	Plagioklas (albit)	Křemen
Párový test	vyhovuje	vyhovuje	nevyhovuje	vyhovuje
Porovnání dvou výběrů	vyhovuje	vyhovuje	vyhovuje	vyhovuje
Youdenova grafická metoda	vyhovuje	vyhovuje	vyhovuje	vyhovuje

Podle výsledků lze konstatovat, že v případě chloritu, muskovitu a křemene byly výsledky získané XRD a multikomponentní analýzou statisticky shodné.

V případě testování výsledků plagioklasu byla shodnost výsledků potvrzena u dvou ze tří metod. Z toho důvodu lze předpokládat statistickou shodnost výsledků.

4.2.2 Ověření opakovatelnosti výsledků

Pro zjištění opakovatelnosti metody byly použity vzorky **G** a **H**, které byly analyzovány v delším časovém období. Pro kvantifikaci bylo použito 10 průměrných IR spekter každého vzorku. U získaných výsledků byl vypočítán průměr a relativní směrodatná odchylka.

Tab. 4.2-3 Analýza přesnosti vzorku G

	Výsledky získané kvantifikací IR spekter			
	Obsah chloritu (Ilb-2) $w_{XRD} = 19,1 \text{ hm\%}$	Obsah muskovitu (2M1) $w_{XRD} = 36,5 \text{ hm\%}$	Obsah plagioklasu (albit) $w_{XRD} = 14,3 \text{ hm\%}$	Obsah křemene $w_{XRD} = 30 \text{ hm\%}$
vzorky	w_{Chlorit} (hm. %)	w_{Muskovit} (hm. %)	$w_{\text{Plagioklas}}$ (hm. %)	$w_{\text{Křemen}}$ (hm. %)
G 1	21,29	42,24	13,93	32,69
G 2	21,85	40,89	13,89	32,51
G 3	22,39	40,71	12,81	32,14
G 4	19,64	37,73	14,98	32,29
G 5	20,93	40,35	14,07	32,54
G 6	20,66	41,52	14,96	32,8
G 7	20,35	38,92	13,47	32,29
G 8	20,66	40,27	13,19	32,59
G 9	20,43	40,56	14,06	32,9
G 10	21,44	42,26	13,56	32,94
průměr	20,964	40,545	13,892	32,569
s	0,799	1,398	0,694	0,271
RSD	3,81%	3,45%	5,00%	0,83%

Reprodukovatelnost výsledků byla posuzována pomocí relativní směrodatné odchylky. Při analýze vzorku **G** (viz. Tab. 4.2-3) byla zjištěna velmi dobrá reprodukovatelnost výsledků do 5 %. V případě křemene dokonce výsledná data vykazovala reprodukovatelnost do 1 %.

Tab. 4.2-4 Analýza přesnosti vzorku H

	Výsledky získané kvantifikací IR spekter			
	Obsah chloritu (Ilb-2) $w_{XRD} = 6,0 \text{ hm\%}$	Obsah muskovitu (2M1) $w_{XRD} = 10,1 \text{ hm\%}$	Obsah plagioklasu (albit) $w_{XRD} = 1,8 \text{ hm\%}$	Obsah křemene $w_{XRD} = 22,1 \text{ hm\%}$
Vzorky	w_{Chlorit} (hm. %)	w_{Muskovit} (hm. %)	$w_{\text{Plagioklas}}$ (hm. %)	$w_{\text{křemen}}$ (hm. %)
H 1	0,52	27,13	2,54	29,96
H 2	0,76	25,39	2,95	29,66
H 3	0,42	24,93	3,34	29,62
H 4	1,45	25,74	3,09	30,11
H 5	2,03	24,81	3,51	29,88
H 6	1,25	26,64	3,16	30,46
H 7	2,16	24,26	2,12	30,96
H 8	2,35	23,46	2,11	30,86
H 9	1,64	25,37	2,06	31
H 10	1,38	24,41	2,98	29,85
průměr	1,292	25,214	2,786	30,236
s	0,876	1,101	0,539	0,540
RSD	67,80%	4,37%	19,35%	1,79%

Při analýze vzorku **H** (viz. Tab. 4.2-4) byla zjištěna velmi dobrá opakovatelnost. V případě křemene byla zjištěna reprodukovatelnost 1,79 %, pro muskovit 4,37 %, pro plagioklas 19,35 % a pro chlorit byla stanovena opakovatelnost 67,80 %. Vysoká hodnota opakovatelnosti u chloritu a plagioklasu byla velmi pravděpodobně způsobena nízkou hodnotou obsahu těchto minerálů ve vzorku.

Při porovnání výsledků vzorků **G** a **H** lze konstatovat, že velmi dobré opakovatelnosti měření bylo dosaženo u vzorků se středními obsahy. U těchto vzorků byla dosažena hodnota RSD do 5 %. K výraznému poklesu reprodukovatelnosti došlo u vzorků, u nichž byly obsahy minerálů velmi nízké.

5 Závěr

V dnešní době se stále více využívají horniny v různých oborech, z toho důvodu dochází také k výraznému zvýšení zájmu o jejich analýzu. Zkoumá se zejména struktura hornin, chemické a fyzikální vlastnosti, sorpční vlastnosti, prvkové zastoupení nebo minerální zastoupení. Pro analýzu se používá celá řada fyzikálních či chemických procesů a metod.

V mé diplomové práci jsem se zabývala kvantitativní fázovou analýzou jílovců a jílových břidlic. Pro studium byla použita IR spektroskopie ve spojení s multikomponentní statistickou analýzou. Celá práce byla koncipována následujícími kroky:

1. Proměření IR spekter břidlic
2. Tvorba kalibračních modelů pro kvantifikaci zvolených majoritních minerálů
3. Analýza kontrolních vzorků

Stanovovala jsem obsahy čtyř minerálů ve vzorcích. Jednalo se o chlorit, muskovit, plagioklas a křemen.

Pomocí chemometrické metody PLS a cross-validační techniky byly vytvořeny kalibrační modely, které byly následně použity pro kvantifikaci kontrolních vzorků. Výsledky jsou přehledně zobrazeny v Tab. 4.2-1, Tab. 4.2-3, Tab. 4.2-4 .

Následně byly výsledky podrobeny testům shodnosti IR analýzy s referentní XRD analýzou. Pro testování byl použit párový test, porovnání dvou výběrů a Youdenova grafická metoda. Bylo zjištěno, že v případě chloritu, muskovitu a křemene byly výsledky získané z vytvořených kalibračních modelů statisticky shodné s výsledky XRD analýzy. V případě plagioklasu byla shodnost prokázána pomocí dvou testovacích metod ze tří, lze tudíž předpokládat shodnost výsledků. Při analýze kontrolních vzorků byla rovněž zjištěna i chyba metody průměrně 10 - 20 %. Chyba měření IR analýzy byla srovnatelná s chybou XRD analýzy uvedenou v textu [18]. Výhodou však byla rychlá a snadná úprava vzorků před vlastním měřením.

U kontrolních vzorků (**G** a **H**) byla dále zkoumána opakovatelnost měření. Z výsledků je patrné, že reprodukovatelnost metody byla velmi dobrá s hodnotou RSD do 5 %. V případě analýzy křemene byla zjištěna nejlepší opakovatelnost výsledků s hodnotou RSD do 2 %. Při analýze vzorku **H**, u kterých byl obsah chloritu a plagioklasu velmi malý, byla prokázána horší reprodukovatelnost těchto minerálů. Hodnota RSD plagioklasu byla 19,35 %, pro chlorit byla zjištěna hodnota RSD 67,80 %.

Tato diplomová práce by mohla být v budoucnu rozšířena o analýzu hornin pomocí validační techniky kalibračně validačního setu. Taktéž by bylo vhodné prozkoumat shodnost

výsledků plagioklasu pomocí dalších statistických metod. Dále by bylo užitečné prozkoumat, jak se budou lišit výsledky v případě použití techniky měření KBr tablet, která sice zajišťuje konstantní optickou dráhu paprsku, ale je časově náročnější na přípravu vzorku oproti technice DRIFT.

6 Literatura

- [1] KUŽVART, M. *Ložiska nerudných surovin*. Praha: ACADEMIA, 1984. 439 s.
- [2] ZAMARSKÝ V. KUDĚLÁSKOVÁ M. SLIVKA V. *Mineralogie a petrografie*. 2. vyd. Ostrava: VŠB-TUO, 1998. 313 s. ISBN 80-7078-049-5.
- [3] VÁVRA, V. *Metamorfované horniny – fylitická břidlice* [online]. 22.1.2009, [cit. 7.2.2011]. Dostupní z:
<http://atlas.horniny.sci.muni.cz/metamorfovane/fylitic_bridlice.html>.
- [4] *Charakteristika břidlic* [online]. 3.12.2012, [cit. 7.2.2011]. Dostupné z:
<<http://nizkyjesenik.wz.cz/DOLY/BRIDLICE/BRIDLICE/index.htm>>.
- [5] ZAMARSKÝ, V. RACLAVSKÁ, H. MATÝSEK, D. *Mineralogie a krystalografie pro FMMI*. Ostrava: VŠB-TUO, 2008. 210 s. ISBN 978-80-248-1904-4.
- [6] HOCHLEITNER, R. *Kapesní atlas Minerály a krystaly*. Praha: SLOVART, 2002. 256 s. ISBN 80-7209-002-X.
- [7] KUŽVART, M. WEIS, Z. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. 1.vyd. Praha: Karolinum, 2005. 281 s. ISBN 80-246-0868-5.
- [8] DEER, W.A. HOWIE, R.A. ZUSSMAN, J. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2. vyd. Harlow: Pearson Prentice Hall, 1992. 696 s. ISBN 0-582-30094-0.
- [9] *Famous people* [online]. 3.2.2011, [cit. 25.4.2011]. Dostupné z:
<http://www.aldebaran.cz/famous/list_def.html>.
- [10] PÍNA, L. Nobelovy ceny a rentgenové záření. *Vesmír*, leden 2003, č. 82, s 42-45.
- [11] *Rentgenové záření* [online]. [cit. 2.3.2011]. Dostupné z:
<<http://www.cez.cz/edee/content/microsites/rtg/obsah.htm>>.
- [12] KRAUS, I. *Úvod do strukturní rentgenografie*. 1.vyd. Praha: Academia, 1985. 235 s.
- [13] PAVLOVSKÝ, J. *RTG-difrakční prášková analýza*. Ostrava: Studijní materiály FMMI, nepublikováno.
- [14] PRAUS, P. PLACHÁ, D. *Vybrané kapitoly z instrumentální analýzy*. FMMI 2008, studijní opory. [cit. 13.2.2009]. Dostupné z:
<<http://www.fmml.vsb.cz/cs/okruhy/studium-a-vyuka/podklady-ke-studiu/studijni-opory/615-Praus-Placha-Vybrane-kapitoly-z-instrumentalni-analyzy.pdf>>.
- [15] TOMÍK, B. POLJAK, B. JIRKOVSKÝ, R. *Analytická chemie pro hutníky*. Praha: SNTL, 1988. 261 s.

- [16] FILIP, J. *RTG prášková difrakce a RTG fluorescenční spektroskopie v (nano)materiálovém výzkumu*. Centrum výzkumu nanomateriálů, PřF UPOL. [online]. [cit. 9.3.2011]. Dostupné z: <<http://nanosystemy.upol.cz/upload/8/difrakce.pdf>>.
- [17] HOLZBERCHER, Z. CHRÁČEK, J. *Analytická chemie*. 1. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1987. 663 s.
- [18] MOORE, D.M. REYNOLDS, R.C. *X-Ray Diffraction and identification and analysis of clay minerals*. 2. vyd. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 s. ISBN 0-19-508713-5 1997.
- [19] BISH, D. L. HOWARD, S. A. *Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Metod*. *J. Appl. Cryst.*, 1988, č 21, s 86-91.
- [20] Určení struktury krystalické látky z práškového rtg.difrakčního záznamu [online]. [cit. 9.3.2011] Dostupné z <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/txt_422.pdf>.
- [21] JOSIEKOVÁ, J. *Identifikace jílových minerálů pomocí IR spektroskopie*. Ostrava, 2009. 43 s. Bakalářská práce na FMMI VŠB-TUO na katedře analytické chemie a zkoušení materiálu. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Ritz, Ph.D.
- [22] KALOUS, V. a kol. *Metody chemického výzkumu*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1987. 430 s.
- [23] *FT-IR Spectroscopy* [online]. [cit. 10.3.2011]. Dostupné z: <http://las.perkinelmer.com/content/TechnicalInfo/TCH_FTIRATR.pdf>.
- [24] SLAVINSKÁ, K. *Využití multivaričních statistických metod a infračervené spektroskopie při stanovení obsahu vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí*. Ostrava, 2005. Diplomová práce na FMMI VŠB-TUO na katedře analytické chemie a zkoušení materiálu. Vedoucí bakalářské práce Ing. Michal Ritz, Ph.D.
- [25] *Modmetody2* [online]. [cit. 19.2.2011]. Dostupné z: <http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Mod_metody/Modmetody2.pdf>.
- [26] Závěta, K. *Mössbauerova spektroskopie*, PřF UK, přednáška [online]. [cit. 19.2.2011] Dostupné z: <krystal.karlov.mff.cuni.cz/FPL145/em_mossbauer.ppt>.
- [27] BALÁŽ, P. LIPKA, J. *Mössbauerova spektroskopie sulfidických minerálů*. *Acta Montanistica Slovaca*, 2000, roč. 5 , č 2, s 105-112.
- [28] ZAPATA-URZÚA, C. *Simultaneous voltammetric determination of levodopa, carbidopa and benserazide in pharmaceuticals using multivariate calibration*. *Talanta*, 2010, č 82, s 962-968.
- [29] MELOUN, M. MILITKÝ, J. *Kompendium statistického zpracování dat: Metody a řešení úloh*. 2. vyd. Praha: ACADEMIA, 2006. 982 s. ISBN 80-200-1396-2.

- [30] RITZ M., SLAVINSKÁ K.: Využití FTIR a multikomponentních metod při stanovení vlhkosti, popela a prchavé hořlaviny v černém uhlí. *Chem. Listy*, 2006, č. 100, s 455–461.
- [31] GELADI, P. KOWALSKI, B. R. Partial least-squares regression: A tutorial, *Analytica Chimica Acta*, 1986, č. 185, s 1-17.
- [32] TQ Analyst – User's Guide, Hermo Nicolet corporation, USA 1992.
- [33] WAGIEH, N.E. HEGAZY, M.A. ABDELKAWY, M. ABDELALEEM, E.A. Quantitative determination of oxybutynin hydrochloride by spectrophotometry, chemometry and HPTLC in presence of its degradation produkt and additives in different pharmaceutical dosage forms. *Talanta*, 2010, č. 80, s 2007-2015.
- [34] KHOSHAYAND, M.R. ABDOLLAHI, H. SHARIATPANAH, M. SAADATFARD, A. MOHAMMADI, A. Simultaneous spectrophotometric determination of paracetamol, ibuprofen and caffeine in pharmaceuticals by chemometric methods. *Spectrochimica Acta*, 2008, č. 70, s 491-499.
- [35] AMERTA, S. GARRIQUES, S. de la GUARDIA, M. Determination of edible oil parameters by near infrared spectrometry. *Analy. Chim. Acta*, 2007, č. 596, s 330-337.
- [36] MONEEB, M.S. Polarographic chemometric determination of zinc and nickel in aqueous samples. *Talanta*, 2006, č. 70, s 1035-1043.
- [37] LUIS, M.L. FRAGA, J.M.G. JIMÉNEZ, A.I. JIMÉNEZ, F. HERNÁNDEZ, O. ARIAS, J.J. Application of PLS regression to fluorimetric data for the determination of furosemide and triamterene in pharmaceutical preparations and triamterene in urine. *Talanta*, 2004, č. 62, s 307-316.
- [38] SANZ-ASENSIO, J. MARTÍNEZ-SORIA, M.T. PLAZA-MEDINA, M. PÉREZ CLAVIJO, M. Simultaneous determination of organotin compounds by hybryde generation – gas phase molecular absorption spektrometry. *Talanta*, 2001, č. 54, s 953-962.
- [39] ECKSCHLAGER, K. HORSÁK, I. KODEJŠ, Z. Vyhodnocování analytických výsledků a metod. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980. 223 s.

7 Přílohy

7.1 Seznam příloh

Tabulky:

Tab. 7.1-1 Seznam analyzovaných vzorků břidlic_1/3	51
Tab. 7.1-2 Seznam analyzovaných vzorků 2/3	52
Tab. 7.1-3 Seznam analyzovaných vzorků břidlic_3/3	53
Tab. 7.1-4 Testování shodnosti výsledků chloritu	54
Tab. 7.1-5 Testování shodnosti výsledků muskovitu	55
Tab. 7.1-6 Testování shodnosti výsledků plagioklasu	56
Tab. 7.1-7 Testování shodnosti výsledků křemene	57

Obrázky:

Obr. 7.1-1 Kalibrační závislost muskovitu	58
Obr. 7.1-2 Kalibrační závislost plagioklasu	58
Obr. 7.1-3 Kalibrační závislost křemene	58
Obr. 7.1-4 Score plot PC2 = f (PC1)	58
Obr. 7.1-5 Score plot PC3 = f (PC1)	59
Obr. 7.1-6 Score plot PC3 = f (PC2)	59
Obr. 7.1-7 IR spektrum vzorku K1	59
Obr. 7.1-8 IR spektrum vzorku K8	59
Obr. 7.1-9 IR spektrum vzorku K13	60
Obr. 7.1-10 IR spektrum vzorku K18	60
Obr. 7.1-11 IR spektrum vzorku K54	60
Obr. 7.1-12 IR spektrum vzorku K60	60

Tab. 7.1-1 Seznam analyzovaných vzorků břidlic 1/3

Označení	Informace o vzorku	Výsledky XRD analýzy			
		Chlorit (Ilb-2)	Muskovit (2M1)	Plagioklas (albit)	Křemen
		Obsah	Obsah	Obsah	Obsah
K1	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	10,7	12,1	4,5	31,6
K 2	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	8,9	39	2,6	46,2
K3	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	5,4	8	3,5	56,4
K4	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	10,5	35,1	1,8	52,6
K5	Sedimenty, godulské souvrství; Beskydy	6,2	65,5	8,4	20
K6	Sedimenty, mazácké souvrství; Beskydy	5	40,8	8,2	48,9
K7	Sedimenty, mazácké souvrství; Beskydy	8,8	56	5,6	36,1
K8	Sedimenty, mazácké souvrství; Beskydy	5,1	52,1	4	33,2
K9	Sedimenty, mazácké souvrství; Beskydy	14,8	87,5	5,9	14,9
K10	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	22,2	39,5	18,9	19,5
K11	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	17,6	32,4	19,8	30,1
K12	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	9,1	21,6	15,6	53,8
K13	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	-	-	1,8	69,6
K14	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	-	34,1	-	29,2
K15	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	10,4	23,2	18	48,4
K16	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	28,1	41,6	9,1	18,9
K17	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	17,2	31,1	17,9	26,3
K18	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	17,2	53,8	3,7	25,2
K19	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	22,7	25,1	21,4	30,3
K20	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	17,6	37,2	8,9	22
K21	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	-	71,9	2,9	5
K22	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	17	29,2	14,6	25,8
K23	Pokrývačská břidlice; původ neuveden	29,6	43,3	7	20,2
K24	Břidlice pokrývačská; Náchod	19,2	33,7	19	28,1
K25	Břidlice; původ neuveden	9,6	18,6	41,5	30,4
K26	Břidlice; původ neuveden	12,3	25	2,3	49,5
K27	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	18	25,4	14,7	36,9
K28	Břidlice; původ neuveden	22,8	43,9	10,6	21,1
K29	Břidlice pokrývačská; Lednice	25,5	42,5	2,7	27,5
K30	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	19,6	30,4	13,2	33,1

Tab. 7.1-2 Seznam analyzovaných vzorků 2/3

Označení	Info o vzorku	Výsledky XDR analýzy			
		Chlorit (Ilb-2)	Muskovit (2M1)	Plagioklas (albit)	Křemen
		Obsah	Obsah	Obsah	Obsah
K31	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	20,9	31,1	12,9	35,2
K32	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	22,8	34	10,9	32,4
K33	Břidlice; Štramberk	-	2,2	-	48,7
K34	Břidlice; Štramberk	3,8	9,7	-	57
K35	Břidlice; Štramberk	-	16,5	-	30,6
K36	Břidlice; Štramberk	-	1,6	-	31,4
K37	Břidlice; Štramberk	5	12,4	-	15,7
K38	Břidlice; Štramberk	2,8	17,5	-	37,2
K39	Břidlice; Štramberk	3,8	10,5	-	13,5
K40	Břidlice; Štramberk	5,5	14,4	-	27,3
K41	Břidlice; Štramberk	-	10,9	-	23,1
K42	Břidlice; Štramberk	-	9,1	-	23,5
K43	Břidlice; Štramberk	-	19	2,6	26,6
K44	Břidlice; Štramberk	-	10,7	1,1	25,2
K45	Břidlice; Štramberk	-	28,4	-	28,4
K46	Břidlice; Štramberk	-	13,4	-	34,5
K47	Břidlice; Štramberk	1,6	22,6	-	61,4
K48	Břidlice; Štramberk	-	9,3	1,7	34
K49	Břidlice; Štramberk	5,4	15,4	-	23,9
K50	Břidlice, údolí Seziny	24,3	30,9	14,5	29,4
K51	Břidlice	9,9	42	13,5	34,3
K52	Břidlice	17,6	34,7	13,2	34,5
K53	Břidlice	21	44,9	3	27,7
K54	Břidlice	11,7	30	1	5,3
K55	Břidlice	18,9	32,5	15,3	33,4
K56	Břidlice	16,9	23,6	13	40,6
K57	Břidlice	21	27,2	12	39,8
K58	Břidlice	14,7	31,8	18,3	31
K59	Břidlice	20,5	30,2	17	31,3
K60	Břidlice chloritická; původ neuveden	54,6	12,5	2,5	27,4

Tab. 7.1-3 Seznam analyzovaných vzorků břidlic 3/3

Označení	Informace o vzorku	Výsledky XRD analýzy			
		Chlorit (Ilb-2)	Muskovit (2M1)	Plagioklas (albit)	Křemen
		Obsah	Obsah	Obsah	Obsah
K61	Sedimenty; hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	8,2	40,3	3	44,9
K62	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	3,5	38,2	3,1	39,1
K63	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	9,7	23,5	2,5	64,3
K64	Sedimenty, godulské souvrství; Beskydy	7,9	48,8	9,2	34,1
K65	Sedimenty, mazácké souvrství; Beskydy	7,8	53,3	4,7	29,4
K66	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	15,6	27,8	16,8	39,8
K67	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	-	24,1	-	6,5
K68	Břidlice	11,6	47,6	3,8	36,9
K69	Břidlice chloritická; původ neuveden	3,3	38,1	11,2	43
K70	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	20,2	33,3	13,4	32,5
K71	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	19,8	50,4	0,4	29,4
K72	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	23,4	36,5	12,3	27,8
K73	Břidlice; Štramperk	3,4	17,7	1,5	19,1
K74	Břidlice, údolí Seziny	13,9	33,8	16,4	35,9
K75	Břidlice	17,3	27,3	17,3	32,7
K76	Břidlice	22,5	45,9	3	25,9
K77	Břidlice	21,6	31,9	12,6	34
K78	Břidlice	16,6	31,3	16,7	33,7
A	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	8,2	42,1	3,3	39,5
B	Sedimenty, hradištské a lhotecké souvrství; Beskydy	3	37,4	6,7	52,9
C	Břidlice; Štramperk	5,8	14,9	2,3	41,6
D	Břidlice, údolí Seziny	10,8	9,9	27	52,3
E	Břidlice	19,5	35	16,2	25
F	Břidlice	19	29,7	15,8	35,5
G	Břidlice pokrývačská; původ neuveden	19,1	36,5	14,3	30
H	Břidlice; Štramperk	6	10,1	1,8	22,1

Tab. 7.1-4 Testování shodnosti výsledků chloritu

<u>Základní analýza dat</u>			<u>Test nezávislosti</u>		
<u>Klasické parametry</u>			Hladina významnosti : 0,05		
Název sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.	Porovnávané sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.
Průměr :	11,05	12,307	Průměr :	11,050	12,307
Rozptyl :	47,031	40,101	Směr. odchylka :	6,858	6,333
Šikmost	0,283	0,134	Rozptyl :	47,031	40,101
Špičatost :	1,532	1,218	<u>Test shody rozptylů pro normální rozdělení:</u>		
Normalita :	Přijata	Přijata	Poměr rozptylů :	1,173	
<u>Vybočující body:</u>			Kritická hodnota :	5,050	
Homogenita :	Přijata	Přijata	Závěr :	Rozptyly jsou SHODNÉ	
Počet vyb. bodů :	0	0	<u>Test shody průměrů</u>		
<u>Znaménkový test:</u>			t-statistika :	0,330	
Data jsou:	závislá	závislá	Kritická hodnota :	2,228	
			Závěr :	Průměry jsou SHODNÉ	
			<u>Test dobré shody rozdělení</u>		
			Diference DF :	0,167	
			Kritická hodnota :	0,784	
			Závěr :	Rozdělení jsou SHODNÁ	
<u>Párový test</u>			<u>Youdenova metoda</u>		
Průměrná diference :	-1,257		Lineární závislost: $y = 1,035x - 1,6875$		
Interval spolehlivosti:	-3,388		<u>Významnost absolutního členu:</u>		
Směr. odchylka :	2,030		Absolutní člen $b = -1,6875$		
Rozptyl :	4,123		Závěr: Absolutní člen je nevýznamný		
Korel. koef. $R(x,y)$:	0,956		<u>Validace směrnice:</u>		
<u>Test významnosti rozdílů</u>			Směrnice $a = 1,035$		
t-statistika :	3,078		Závěr: Směrnici lze považovat za jednotkovou		
Počet stupňů volnosti :	5				
Kritická hodnota :	2,571				
Závěr :	NEVÝZNAMNÉ rozdíly				
Pravděpodobnost :	0,095				

Tab. 7.1-5 Testování shodnosti výsledků muskovitu

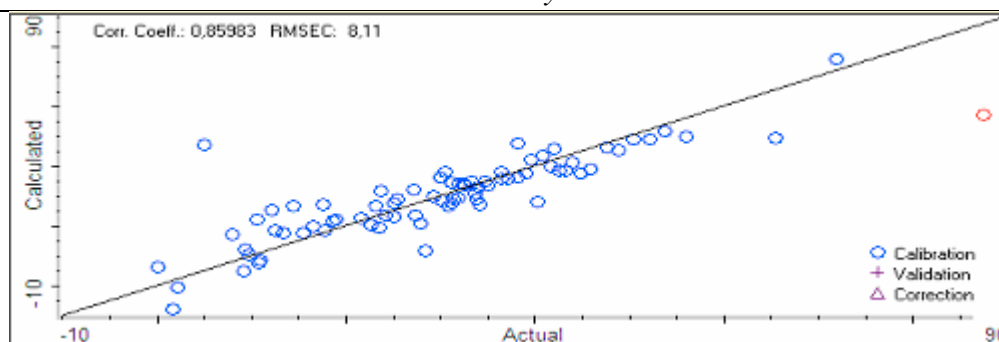
<u>Základní analýza dat</u>			<u>Test nezávislosti</u>		
<u>Klasické parametry</u>			Hladina významnosti : 0,05		
Název sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.	Porovnáváné sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.
Průměr :	28,167	27,465	Průměr :	28,167	27,465
Rozptyl :	167,623	125,966	Směr. odchylka :	12,947	11,223
Šikmost	-0,466	-0,446	Rozptyl :	167,623	125,966
Špičatost :	1,618	2,099	<u>Test shody rozptylů:</u>		
Normalita :	Přijata	Přijata	Poměr rozptylů :	1,331	
<u>Vybočující body:</u>			Kritická hodnota :	5,050	
Homogenita :	Přijata	Přijata	Závěr :	Rozptyly jsou SHODNÉ	
Počet vyb. bodů :	0	0	<u>Test shody průměrů:</u>		
<u>Znaménkový test:</u>			t-statistika :	0,100	
Data jsou:	nezávislá	nezávislá	Kritická hodnota :	2,228	
			Závěr :	Průměry jsou SHODNÉ	
			<u>Test shody rozdělení:</u>		
			Diference DF :	0,333	
			Kritická hodnota :	0,784	
			Závěr :	Rozdělení jsou SHODNÁ	
<u>Párový test</u>			<u>Youdenova metoda</u>		
Průměrná diference :	0,702		Lineární závislost: $y = 0,9237x + 2,7977$		
Interval spolehlivosti:	-7,487		<u>Významnost absolutního členu:</u>		
Směr. odchylka :	7,803		Absolutní člen $b = 2,7977$		
Rozptyl :	60,884		Závěr: Absolutní člen je nevýznamný		
Korel. koef. $R(x,y)$:	0,801		<u>Validace směrnice:</u>		
<u>Test významnosti rozdílů</u>			Směrnice $a = 0,9237$		
t-statistika :	1,719		Závěr: Směrnici lze považovat za jednotkovou		
Počet stupňů volnosti :	5				
Kritická hodnota :	2,571				
Závěr :	NEVÝZNAMNÉ rozdíly				
Pravděpodobnost :	0,417				

Tab. 7.1-6 Testování shodnosti výsledků plagioklasu

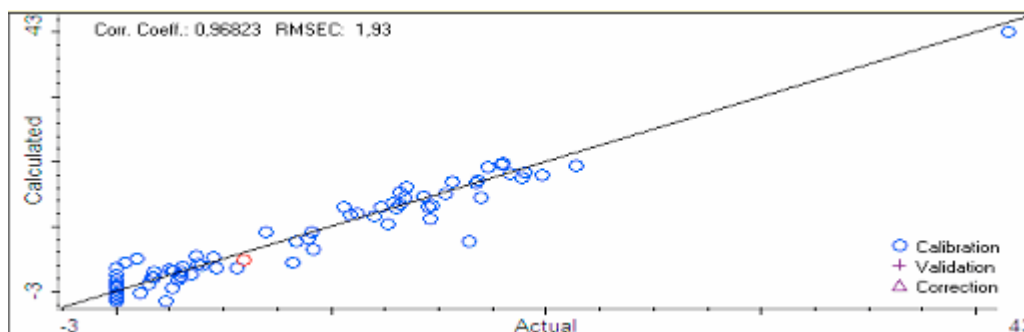
<u>Základní analýza dat</u>			<u>Test nezávislosti</u>		
<u>Klasické parametry</u>			Hladina významnosti : 0,05		
Název sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.	Porovnáváné sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.
Průměr :	11,883	9,717	Průměr :	11,883	9,717
Rozptyl :	90,974	58,771	Směr. odchylka :	9,538	7,666
Šikmost	0,491	0,454	Rozptyl :	90,974	58,771
Špičatost :	1,954	1,844	<u>Test shody rozptylů:</u>		
Normalita :	Přijata	Přijata	Poměr rozptylů :	1,548	
<u>Vybočující body:</u>			Kritická hodnota :	5,050	
Homogenita :	Přijata	Přijata	Závěr :	Rozptyly jsou SHODNÉ	
Počet vyb. bodů :	0	0	<u>Test shody průměrů:</u>		
<u>Znaménkový test:</u>			t-statistika :	0,434	
Data jsou:	závislá	závislá	Kritická hodnota :	2,228	
			Závěr :	Průměry jsou SHODNÉ	
			<u>Test shody rozdělení:</u>		
			Diference DF :	0,333	
			Kritická hodnota :	0,784	
			Závěr :	Rozdělení jsou SHODNÁ	
<u>Párový test</u>			<u>Youdenova metoda</u>		
Průměrná diference :	2,167		Lineární závislost: $y = 1,2421x - 0,1857$		
Interval spolehlivosti:	0,136		<u>Významnost absolutního členu:</u>		
Směr. odchylka :	1,935		Absolutní člen $b = -0,1857$		
Rozptyl :	3,746		Závěr:	Absolutní člen je nevýznamný	
Korel. koef. $R(x,y)$:	0,998		<u>Validace směrnice:</u>		
<u>Test významnosti rozdílů</u>			Směrnice $a = 1,2421$		
t-statistika :	5,307		Závěr:	Směrnici lze považovat za jednotkovou	
Počet stupňů volnosti :	5				
Kritická hodnota :	2,571				
Závěr :	VÝZNAMNÉ rozdíly				
Pravděpodobnost :	0,020				

Tab. 7.1-7 Testování shodnosti výsledků křemene

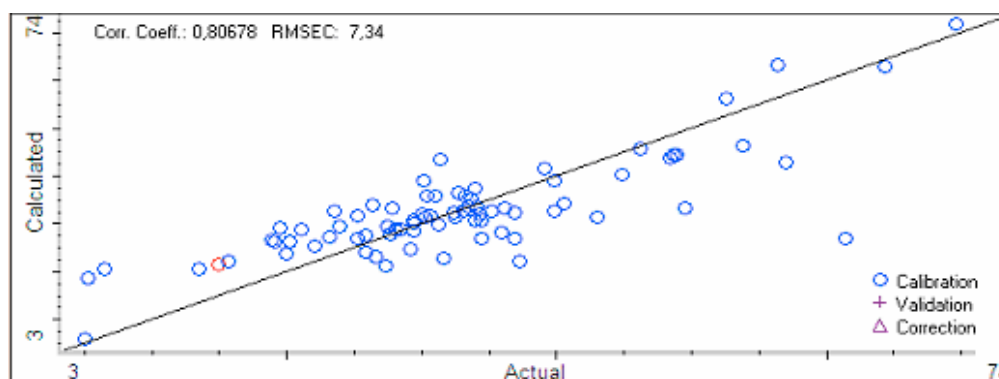
<u>Základní analýza dat</u>			<u>Test nezávislosti</u>		
<u>Klasické parametry</u>			Hladina významnosti : 0,05		
Název sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.	Porovnáváné sloupce :	XRD	IR_Cross.Val.
Průměr :	41,133	34,678	Průměr :	41,133	34,678
Rozptyl :	111,611	77,933	Směr. odchylka :	10,565	8,828
Šikmost	-0,253	0,200	Rozptyl :	111,611	77,933
Špičatost :	1,994	1,915	<u>Test shody rozptylů</u>		
Normalita :	Přijata	Přijata	Poměr rozptylů :	1,432	
<u>Vybočující body:</u>			Kritická hodnota :	5,050	
Homogenita :	Přijata	Přijata	Závěr :	Rozptyly jsou SHODNÉ	
Počet vyb. bodů :	0	0	<u>Test shody průměrů</u>		
<u>Znaménkový test:</u>			t-statistika :	1,148	
Data jsou:	nezávislá	nezávislá	Kritická hodnota :	2,228	
			Závěr :	Průměry jsou SHODNÉ	
			<u>Test shody rozdělení</u>		
			Diference DF :	0,333	
			Kritická hodnota :	0,784	
			Závěr :	Rozdělení jsou SHODNÁ	
<u>Párový test</u>			<u>Youdenova metoda</u>		
Průměrná diference :	6,455		Lineární závislost: $y = 0,7494x + 15,146$		
Interval spolehlivosti:	-2,495		<u>Významnost absolutního členu:</u>		
Směr. odchylka :	8,529		Absolutní člen $b = 15,146$		
Rozptyl :	72,740		Závěr:	Absolutní člen je nevýznamný	
Korel. koef. $R(x,y)$:	0,626		<u>Validace směrnice:</u>		
<u>Test významnosti rozdílů</u>			Směrnice $a = 0,7494$		
t-statistika :	15,811		Závěr:	Směrnici lze považovat za jednotkovou	
Počet stupňů volnosti :	5				
Kritická hodnota :	2,571				
Závěr :	NEVÝZNAMNÉ rozdíly				
Pravděpodobnost :	0,061				



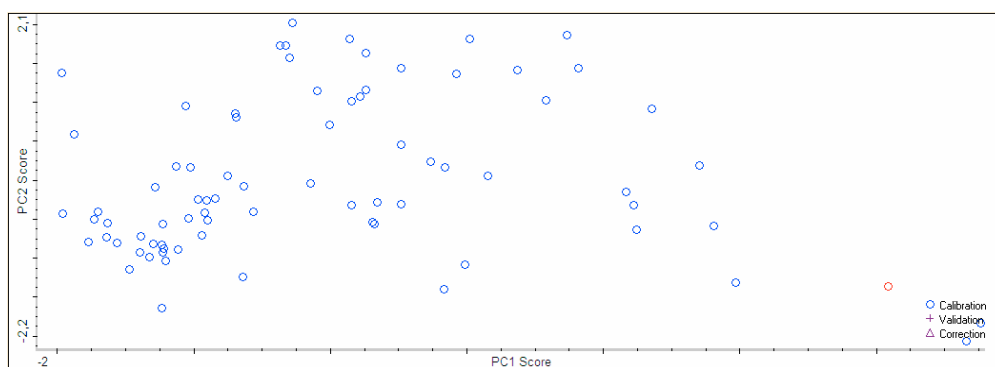
Obr. 7.1-1 Kalibrační závislost muskovitu



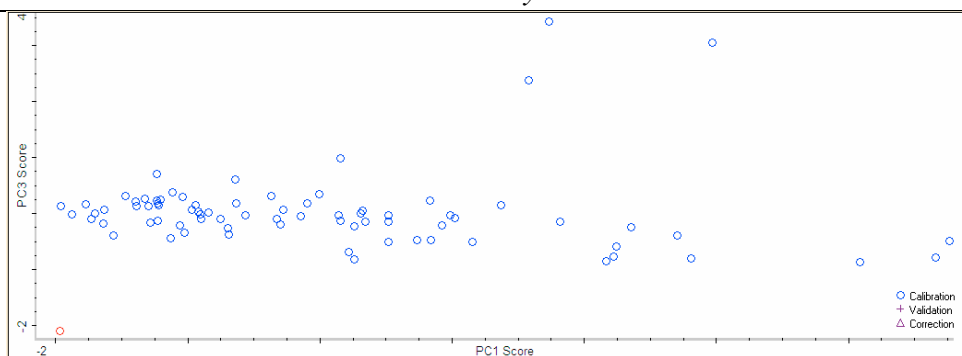
Obr. 7.1-2 Kalibrační závislost plagioklasu



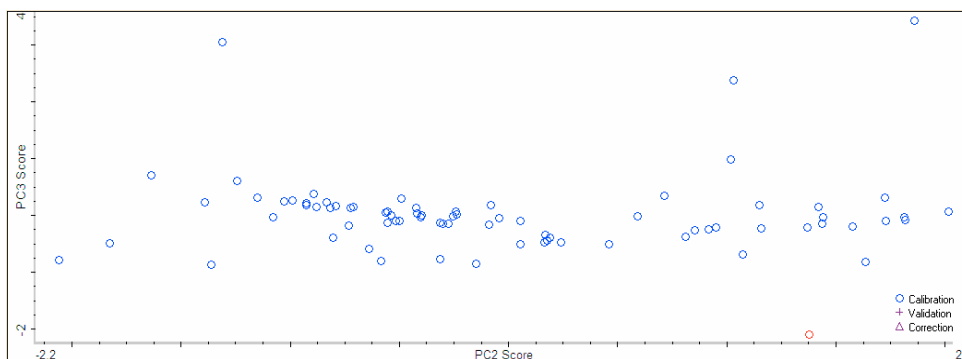
Obr. 7.1-3 Kalibrační závislost křemene



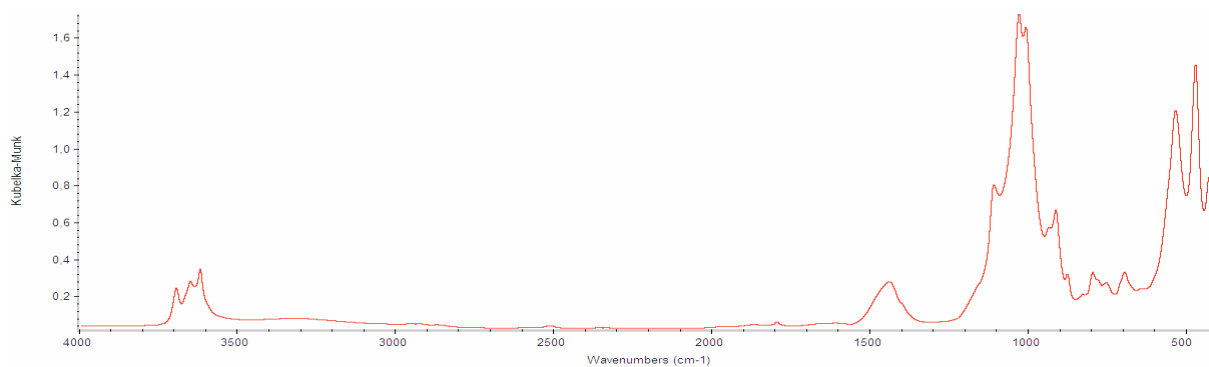
Obr. 7.1-4 Score plot PC2 = f (PC1)



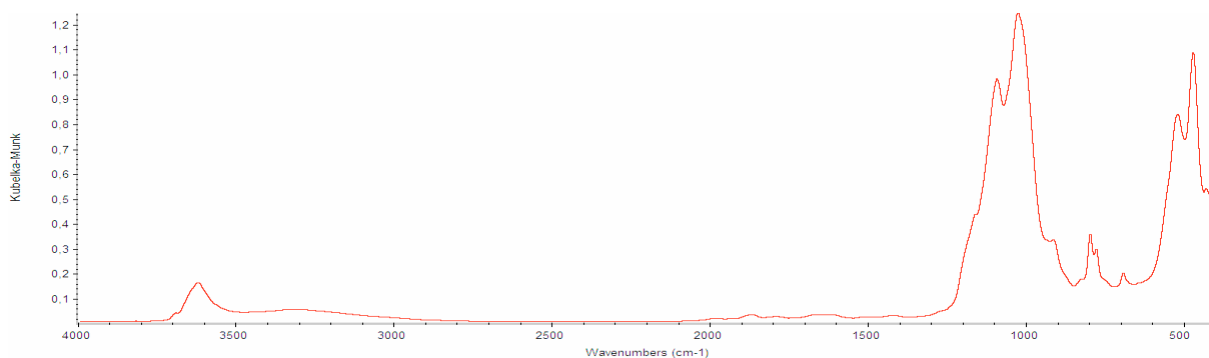
Obr. 7.1-5 Score plot PC3 = f (PC1)



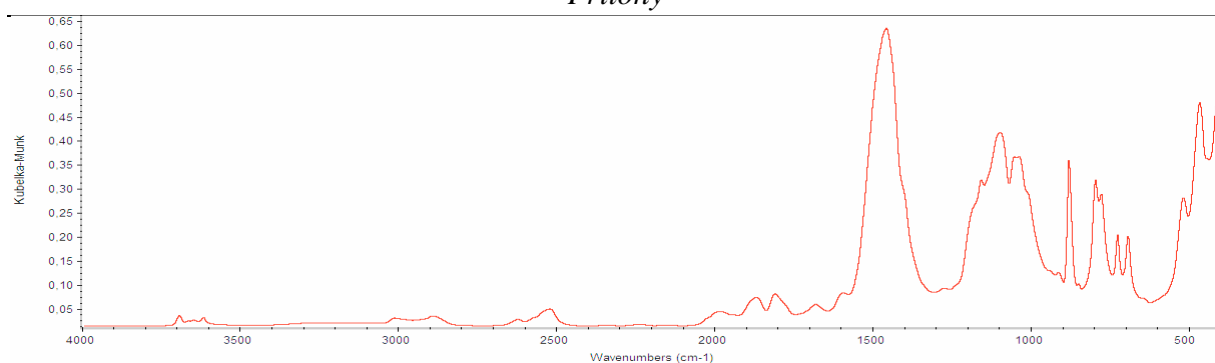
Obr. 7.1-6 Score plot PC3 = f (PC2)



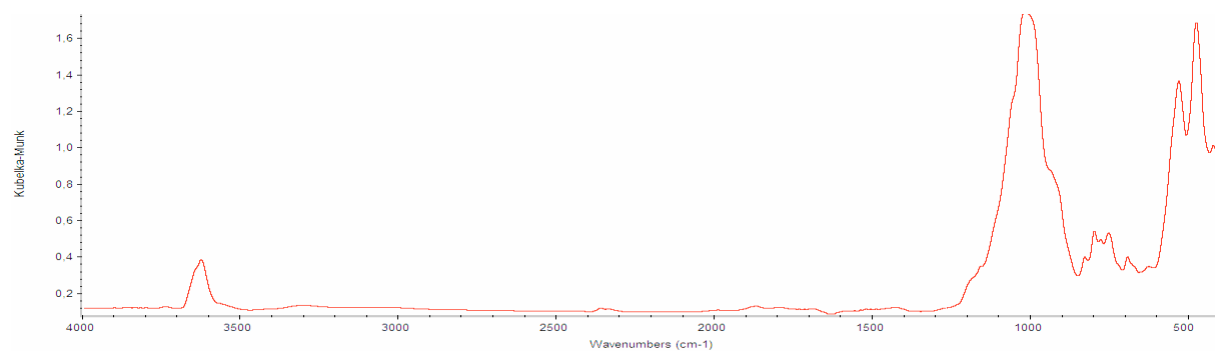
Obr. 7.1-7 IR spektrum vzorku K1



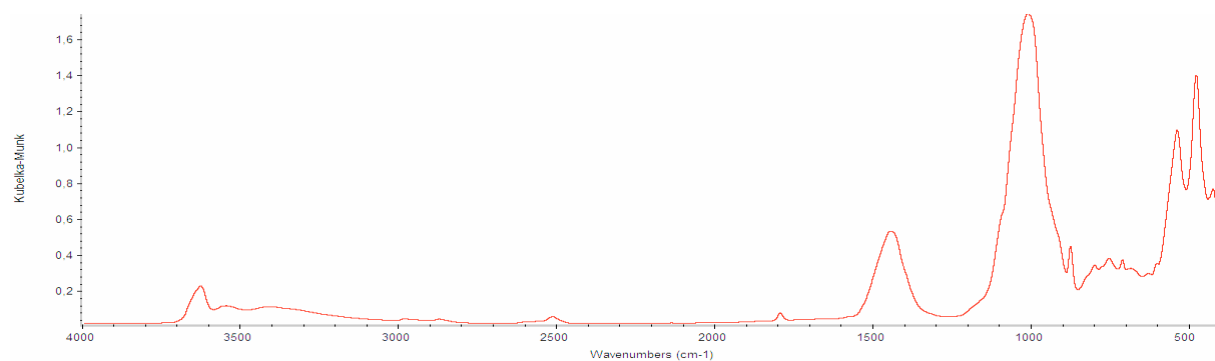
Obr. 7.1-8 IR spektrum vzorku K8



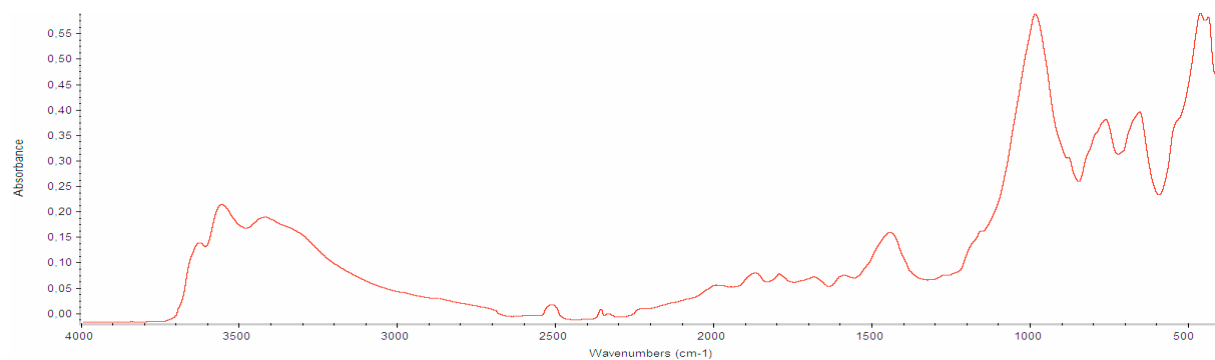
Obr. 7.1-9 IR spektrum vzorku K13



Obr. 7.1-10 IR spektrum vzorku K18



Obr. 7.1-11 IR spektrum vzorku K54



Obr. 7.1-12 IR spektrum vzorku K60